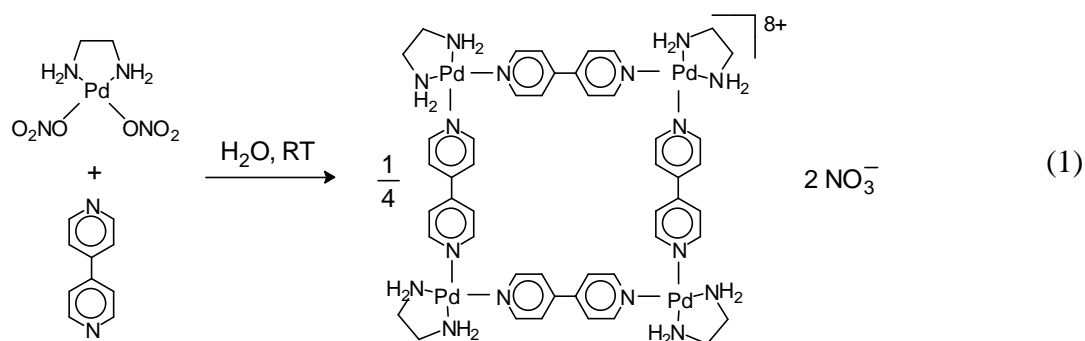


A SZTÉRIKUS HATÁS MEGNYILVÁNULÁSA PALLÁDIUMKOMPLEXEK ÖNSZERVEZŐDÉSÉBEN

1. BEVEZETÉS

Az olyan többmagvú fémkomplexek szintézise, melyben az egyes építőelemek (tektonok) (közel) kvantitatívan hoznak létre előre eltervezett, valamely geometriai alakzattal rokonítható formát, 1990 óta képezi intenzív vizsgálatok tárgyát [1]. Az eljárást, mely nem csupán a reakció kivitelezését, hanem az építőelemek megtervezését is magában foglalja, az angol nyelvű szakirodalom leggyakrabban a „self-assembly” névvel illeti. Az első sikeres kísérlet M. Fujita, J. Yazaki és K. Ogura nevéhez fűződik, akik kimutatták, hogy a $[\text{Pd}(\text{en})]^{2+}$ sarokelem kölcsönhatása 4,4'-bpy hídhelyzetű ligandummal négyzet alakú tetramer kvantitatív képződésére vezet (en = etilén-diamin, bpy = bipyridin) [1a].



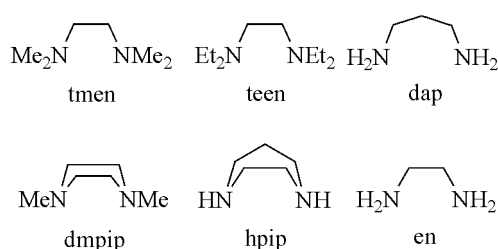
A kutatások kezdetben elsősorban arra irányultak, hogy a szintézisre kidolgozott stratégiák hatékonyságát különböző geometriai alakzatok sikeres előállításával igazolják. Az első szintézisek négyzet alakú molekulákat eredményeztek [2], majd később számos közleményben számoltak be háromszöget [3], hatszöget [4], téglalapot [5], rácsot [6], létrát [7], csövet [8], láncot [9], továbbá térbeli alakzatokat [10], ú.m. tetraédert, gúlát, oktaédert, gömböt és más geometriai testeket utánzó molekulák előállításáról. E vizsgálatok során gyakorta figyelték meg gazda/vendég intermolekuláris kapcsolatok kialakulását, melyben anionok vagy szerves molekulák nagy szelektivitással kötődnek meg az önszerveződéssel előálló aggregátumban [11]. A felhalmozódó ismeretek alapján több olyan kutatási irányzat indult el, melyek célja az volt, hogy e fémkomplexeket gyakorlatilag fontos feladatok megoldásában alkalmazzák. Ilyen területnek ígérkezik a gázok elválasztása és megkötése fém-szerves vázú anyagokkal, (metal-organic frameworks, MOF) [12], szelektív reakciók kivitelezése fémkomplexek belső terében [13], vagy vízben nem oldódó vegyületek sejtek belsejébe történő bejuttatása [14]. Az önszerveződéssel előállítható fémkomplexek kedvező sajátságainak gyakorlati kiaknázására irányuló kutatásokat több összefoglaló közlemény ismerteti [15]. A téma fejlődésének e rövid áttekintése is azt mutatja, hogy a szintézissel és a termékek szerkezeti jellemzésével kapcsolatos kihívások, valamint az előállított újszerű anyagokban rejlő alkalmazási lehetőségek a fémkomplexek önszerveződési reakcióját a koordinációs kémiai kutatások élvonalába emelték.

Munkánk kezdetén a közel másfél évtizede folyó kutatások ellenére is ellentmondásosnak tűnt számunkra a sztérikus hatás önszerveződésben játszott szerepének megítélése. Bár egyes vizsgálatok azt mutatták, hogy a ligandumok szerkezetével tudatosan lehet befolyásolni az önszerveződési reakció irányát [16], addig egy sorozat palládiumkompleksszel illetve egy molibdéndimerrel folytatott kísérletek nem a várt eredményre vezettek [2f, 17]. A szórványosan felbukkanó, de egymással kapcsolatba hozható megfigyelések egybevetése ugyancsak arra utal, hogy a sztérikus kölcsönhatások befolyásolhatják a kialakuló komplexek nuklearitását ($[\text{Pd}(\text{dppe})(\mu\text{-CN})]_3^{3+}$ – trimer [18a], $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PET}_3)(\mu\text{-CN})]_4$ – tetramer [18b], $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2(\text{pyr})]_3^{6+}$ – trimer [3d], $[\text{Pd}(\text{en})(\text{pyr})]_4^{8+}$ – tetramer [11a], $[\text{Pd}(2,2'\text{-bpy})(\mu\text{-4,4'-bpy})]_n^{2n+}$ – trimer/tetramer egyensúly [18c], ahol dppe = 1,2-bisz(difenilfoszfino)-etán, pyr = pirazin), az

egyértelmű következtetések levonását azonban akadályozza az a körülmény, hogy a különböző forrásokból származó kísérleteknél a ligandumok térigényén kívül további paraméterek, ú.m. az oldószer, az anion anyagi minősége, a sarokelemben koordinálódó ligandumok elektronos sajátsága is változnak.

Munkánkban célul tűztük ki, hogy az önszerveződési reakcióban megmutatkozó sztérikus hatást szisztematikusan, zavaró körülményektől mentesen tanulmányozzuk. E paraméter alapvető fontossága a koordinációs kémia egyéb területein, pl. a homogén katalízisben, közismert [19]. Első modellrendszerként kelátképző sajátságot mutató alifás diaminokat választottunk, mivel ezek sztérikus tulajdonságai a donor nitrogénatomokat összekötő szénlánc, valamint a nitrogénekhez kapcsolódó szubsztituensek variálásával a ligandum elektronos jellegének jelentős módosulása nélkül változtathatók. Választásunkban szerepet játszott az a körülmény is, hogy a sztérikus igény növelésének hatására trimer és tetramer komponensek egyensúlyi elegye volt várható, és az ilyen rendszerek tanulmányozása és jellemzése huzamosabb ideje az érdeklődés előterében áll [3b, 3f, 3g, 3i]. A vizsgálatba vont diaminok szerkezeti képletét az 1. séma mutatja be.

1. séma



2. Kísérleti eredmények és értékelésük

2.1. A vizsgált diaminok sztérikus igényének becslése

2.1.1. A térigény meghatározása krisztallográfiai adatokból

Mivel az irodalomban csak egyfogú aminok sztérikus igényére vonatkozó adatokat találtunk [20], a vizsgálatba vont diaminok (relatív) térigényét krisztallográfiai adatokból állapítottuk meg. Röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeiből kiindulva korábban Ferguson és mtsai fejlesztettek ki módszert foszfinligandumok kúpszögének, valamint a valós sztérikus viselkedést jobban leíró ún. „ligandum profil” meghatározására [21]. Munkánk során relatív sorrend megállapítására törekedtünk, amihez a krisztallográfiai adatokból közvetlenül és egyszerűbb úton juthattunk el.

Mivel vizsgálataink elsősorban síknégyzetes palládiumkomplexekre irányultak, a Cambridge Crystallographic Data Center adataiból olyan Pd(II)- és Pt(II)-komplexek szerkezeteit kerestük ki [22], melyek tartalmazták a kiválasztott diaminokat, és meghatároztuk e komplexekben a $\varphi(\text{N-M-N})$ és $\varphi(\text{H}\cdots\text{M}\cdots\text{H})$ szögeket, valamint a $d(\text{M-N})$ és $d(\text{N}\cdots\text{N})$ távolságokat. Az adatok statisztikai feldolgozásának eredményét az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat: Diaminok térigényével kapcsolatos atomtávolságok és szögek

	en	tmen	teen	hpip	dmpip	dap
$d(\text{M-N})/\text{\AA}$	2.024(0.027)	2.058(0.018)	2.082(0.054)	2.026(0.019)	2.062(0.003)	2.045(0.014)
$\varphi(\text{N-M-N})^\circ$	83.67(0.85)	85.73(0.84)	84.37	77.32(1.21)	72.56(0.49)	91.56(1.66)
$d(\text{N}\cdots\text{N})/\text{\AA}$	2.700(0.032)	2.798(0.023)	2.796	2.532(0.054)	2.440(0.011)	2.929(0.047)
$\varphi(\text{H}\cdots\text{M}\cdots\text{H})^\circ$	114.5(2.9)	159.1(2.9)	> 160	117.1(3.5)	133.1(2.3)	129.2(3.5)

A táblázatból látható, hogy a fém-nitrogén kötéshossz meglehetősen inert a diamin szerkezetében bekövetkező változásokra. Ezzel szemben a $\varphi(\text{N-M-N})$ szögek érzékenyen tükrözik a két nitrogénatomot összekötő híd sajátságát. Míg az etilén-diaminok esetében a $\varphi(\text{N-M-N})$ szög

mintegy 85°, addig ez az érték közel 77 illetve 73°-ra csökken a nitrogéneket két szénlánccal összekötő homopiperazin és a dimetil-piperazin esetében, majd kb. 92°-ra nő a (CH₂)₃ szénláncot tartalmazó propilén-diaminnál. Bár ezek a változások, valamint a *d*(N...N) távolságok hasonló trendje kétségkívül kapcsolatba hozhatók a ligandumok várható sztérikus viselkedésével, nem tükrözik a nitrogénatom szubsztituenseinek térigényét. Ezért a valós sorrend felállításához a $\phi(\text{H}\cdots\text{M}\cdots\text{H})$ szögeket vettük mérvadónak. Mivel a homopiperazin kivételével a nitrogénhez egynél több szubsztituens kötődik, a szerkezeten mérhető $\phi(\text{H}\cdots\text{M}\cdots\text{H})$ szögek közül a két legnagyobb értéket vettük figyelembe.

A $\phi(\text{H}\cdots\text{M}\cdots\text{H})$ szögek összehasonlításából látható, hogy e paraméter szerint a kiválasztott aminosavak térigényüket tekintve három csoportba sorolhatók. A legmérsékeltőbb sztérikus hatás az etilén-diamin és a homopiperazin esetében várható, míg legterjedelmesebbnek a tetraetil-etilén-diamin és a tetraetil-etilén-diamin mutatkoznak. A két szélső érték között foglalnak helyet a dimetil-piperazin és az 1,3-diamino-propán jellemzői.

2.1.2. A térigény becslése atomi koordináták alapján

Egykristálydiffrakciós szerkezetmeghatározásból vagy elméleti kémiai számításból származó atomi koordináták felhasználhatók molekularészletek vagy ligandumok térigényének meghatározásához. A Guzei és mtsai által kifejlesztett *Solid-G* programmal végzett számolás közvetlenül adja a vizsgált molekula térszögét (Ω /térradián), az ekvivalens kúpszöget (ECA), és az ún. G-paramétert (G/%) [23]. Ez utóbbi érték azt az arányt fejezi ki, hogy a vizsgált molekula, (esetünkben ligandum) egy képzeletbeli központ hány százalékát árnyékolja le. Számításainkat ugyanazon komplexekre végeztük el, melyeknek egyes szerkezeti sajátosságait az előzőekben diszkutáltuk [22]. Az eredményeket a 2. táblázatban mutatjuk be.

2. táblázat: Diamin ligandumok sztérikus igénye a *Solid-G* program alapján számolva

	en	tmen	teen	hpi	dmpip ^a	dap
$\Omega(\text{L})/\text{sterad}$	4.18(0.09)	5.05(0.07)	5.73	4.61(0.03)	4.60	4.31(0.08)
ECA/°	140.37(2.88)	157.36(1.29)	169.85	149.19(0.53)	148.97(0.06)	143.37(1.44)
G(L)/%	33.25(0.68)	40.19(0.55)	45.58	36.72(0.22)	36.62(0.03)	34.29(0.60)

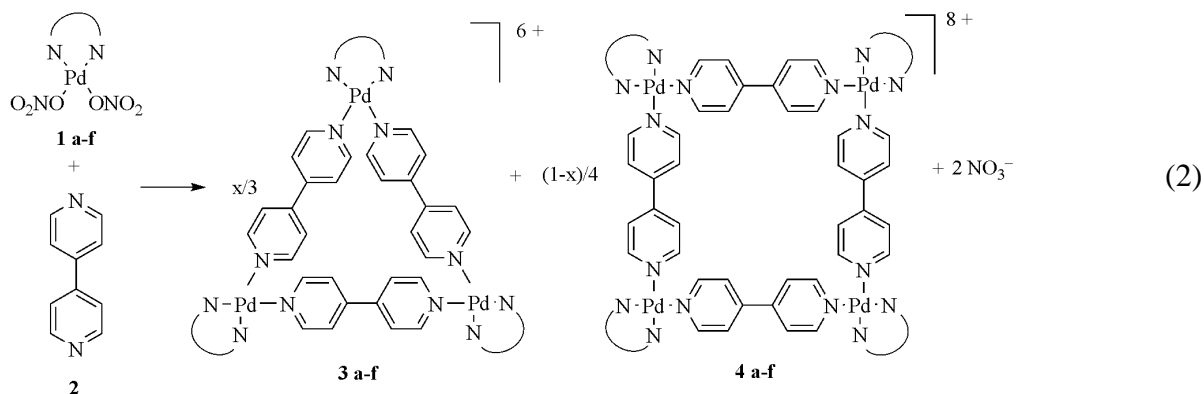
^aA DANQAK and GOPJEA szerkezetekben a propilénlánc metilszubsztituenseit hidrogénatommal helyettesítettük.

A táblázat adataiból látható, hogy az etilén-diamin H(N)-atomjainak metil- illetve etilcsoporttal történő helyettesítése az Ω , ECA és G értékek monoton növekedését eredményezi. Összhangban a korábbi fejtegetéseinkkel, a dimetil-piperazinra vonatkozó adatok közbülső helyet foglalnak el az etilén-diamin, valamint a legnagyobb térigényt mutató tmen és teen ligandumok között. Meglepő módon azonban a homopiperazin várható sztérikus igénye e módszer szerint gyakorlatilag azonosnak adódik a dimetil-piperazinnal, míg a $\phi(\text{H}\cdots\text{M}\cdots\text{H})$ szögek alapján az etilén-diaminnal hasonló viselkedés lenne várható. Ugyancsak ellentmondás mutatkozik a két módszer között a diamino-propán esetében is, melynek adatai a számolás szerint inkább utalnak a kis térigényű etilén-diaminnal, mint a közepesen terjedelmes dimetil-piperazinnal való sztérikus hasonlóságra.

A két módszer egybevetéséből a sztérikus igény relatív nagyságára igen valószínűnek látszik a teen>tmen>dmpip>en sorrend, míg a hpi és a dap ligandumok várható hatására ellentmondó előrejelzést kaptunk. A kiválasztott diaminek palládiumkomplexeiben kialakuló sztérikus gátlás hatását az önszerveződési reakció termékösszetételére ezen előzetes vizsgálatok tükrében végeztük.

2.2. A trimer/tetramer egyensúly vizsgálata a $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})](\text{NO}_3)_2$ komplexek 4,4'-bipiridinnel mutatott reakciójában ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = kelátképző diamin)

Az (2) egyenlettel leírt reakciót NMR spektroszkópai módszerekkel (VT ^1H -NMR, Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY), valamint a tmen esetében folyadékfázisú röntgendiffrakciós módszerrel tanulmányoztuk.



$\text{N}^{\wedge}\text{N}$ jelentése: **a** – *N,N,N',N'*-tetrametil-etiléndiamin, tmen; **b** – *N,N,N',N'*-tetraetil-etiléndiamin, teen; **c** – *N,N'*-dimetil-piperazin, dmpip; **d** – 1,3-diamino-propán, dap; **e** – homopiperazin, hpip; **f** – etilén-diamin, en.

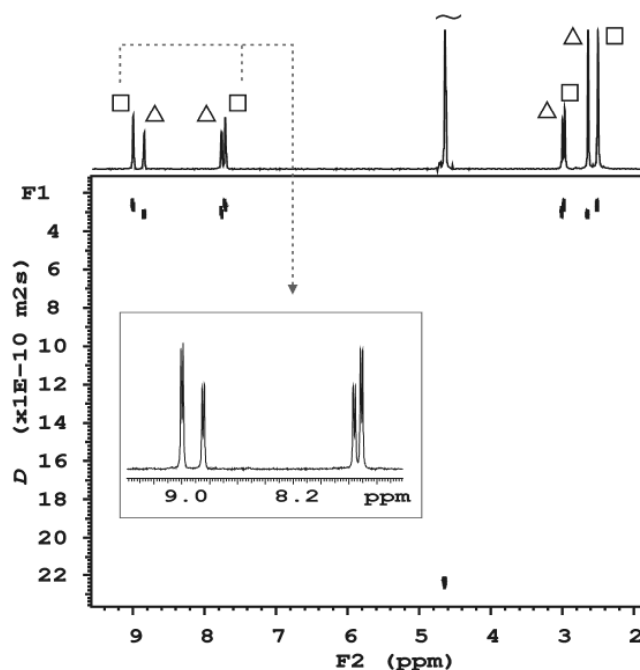
Az önszerveződést $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})](\text{NO}_3)_2$ komplexek és 4,4'-bpy reakciójával vizes közegben (a teen esetében diklór-metánban) valósítottuk meg. A termékeket minden esetben izoláltuk. A ^1H -NMR felvételek az esetleges oldószermaradványok mellett csak a tektonokból származtatható, szimmetrikus szerkezetű termékek jelenlétét mutatták ki. A reakcióelegyek jellemzése és a termékek azonosítása során követett eljárást a $[\text{Pd}(\text{tmen})](\text{NO}_3)_2/4,4'\text{-bpy}$ rendszer kapcsán mutatjuk be.

2.2.1. A $[\text{Pd}(\text{tmen})](\text{NO}_3)_2/4,4'\text{-bpy}$ rendszer vizsgálata

A termékek azonosításához itt és a további munkánk során is alapvető módon járultak hozzá a DOSY NMR felvételek, melyek kétséget kizáróan mutatták az önszerveződési reakció bekövetkezését (az egyes termékek különféle építőelemeihez rendelhető jelek a DOSY spektrumban egy egyenesre esnek), és közvetlen módon tájékoztatást adtak a termékek relatív méretéről.

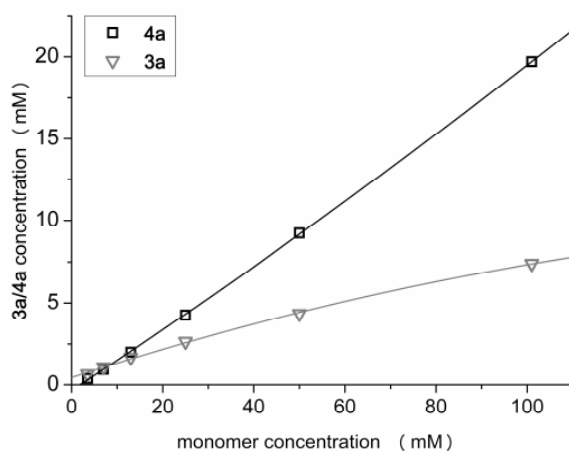
A $[\text{Pd}(\text{tmen})](\text{NO}_3)_2$ és 4,4'-bpy reakciójával képződő elegy ^1H -NMR és ^1H -DOSY spektrumát az 1. ábrán mutatjuk be. A ^1H -NMR spektrumban látható két jelsorozatból megállapítható, hogy a reakció eredményeként közel azonos koncentrációban jelenlevő két termék állt elő. A DOSY felvételtől az is kitűnik, hogy a két aggregátum mérete igen hasonló, amint azt a diffúziós koefficiensek értéke $2,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ és $2,9 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ is mutatja. A diffúziós koefficiensekből a Stokes-Einstein egyenlet alapján számolt hidrodinamikai sugarakra 7,7 és 6,7 Å adódik, ami mintegy 15 Å molekulaátmérőnek felel meg, jóval nagyobb, mint a híd helyettesítő 4,4'-bpy méreténél (7,10 Å). Mivel az adott rendszer sajátosságai (síknégyzetes fémkomplex szabad *cisz* koordinációs helyekkel, lineáris híd helyettesítő ligandum) szimmetrikus trimer és tetramer komplexek képződését teszik lehetővé, a kisebb diffúziós koefficienssel jellemezhető főtermék jeleit tetramer, **4a**, a gyorsabban diffundáló termék rezonanciáit trimer komponens, **3a**, képződésével értelmeztük.

A fentebb kifejtett asszignációt megerősítették azok a kísérleteink, melyekkel a tektonkoncentrációnak és a hőmérsékletnek a reakcióelegy összetételére gyakorolt hatását kívántuk felderíteni.



1. ábra: A $[\text{Pd}(\text{tmen})](\text{NO}_3)_2$ és 4,4'-bpy reakciójával képződő trimer, **3a**, és tetramer, **4a**, ^1H DOSY spektruma

Amennyiben a háromszög alakú termékek képződése energetikailag nem lényegesen kedvezőtlenebb, mint a négyzeteké, a reakció entrópia-kontrollált, ami abban nyilvánul meg, hogy a koncentráció növelésével a nagyobb nuklearitású komponens relatív súlya nő, míg a koncentráció csökkenése a kevesebb tektonból felépülő termék képződésének kedvez. A 2. ábrából megállapítható, hogy a trimer/tetramer arány jelentősen változik a tektonkoncentrációval. Míg $c_{\text{tekton}} = 101 \text{ mM}$ esetén $[\mathbf{3a}]:[\mathbf{4a}] = 1:2,6$ figyelhető meg, addig kis koncentrációknál ez az arány megfordul, és $c_{\text{tekton}} = 7 \text{ mM}$ -nál már a trimer koncentrációja a nagyobb ($[\mathbf{3a}]:[\mathbf{4a}] = 1:0,86$). Azonos következtetésre vezettek a 25-50 °C között végzett VT- ^1H -NMR vizsgálataink, melyek azt jelezték, hogy a négyzet komponens aránya a hőmérséklet fokozatos emelésével 68 %-ról 56 %-ra csökken a trimer species egyidejű növekedése mellett ($c_{\text{tekton}} = 50 \text{ mM}$). Mindezek a vizsgálatsorozatok megerősítették azt a következtetésünket, hogy a bemutatott ^1H -NMR spektrumban a nagyobb intenzitású rezonanciákat a tetramer (négyzet alakú), míg a kevésbé intenzív jeleket a trimer (háromszög alakú) termékekhez rendeljük. Azonos következtetésre jutottak a munkánk során megjelent közlemény szerzői is [24].



2. ábra: A négyzet (**4a**) és háromszög (**3a**) alakú komponensek moláris koncentrációja a tektonkoncentráció függvényében ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Kiemelésre érdemesnek tartjuk, hogy a $[\text{Pd}(\text{tmen})]^{2+}/4,4'$ -bpy rendszer esetében a termékek kiváló oldhatósága következtében lehetőség nyílt arra, hogy a háromszög/négyzet egyensúlyt oldatfázisban röntgendiffrakciós módszerrel figyeljük meg. Oldatokon végzett röntgendiffrakciós vizsgálataink azt mutatták, hogy 0,5 M tektonkoncentrációnál az építőelemek mintegy 4:1 arányban oszlanak meg a négyzet és a háromszög alakú termékek között, jó egyezéssel az azonos koncentrációjú oldatról kapott ^1H -NMR spektrumból számítható 83:17 aránnyal. Tudomásunk szerint ez az első eset, amikor önszerveződéssel kapott reakcióelegy összetételére folyadékfázisú röntgendiffrakciós felvételtől vontak le következtetéseket.

2.2.2. A trimer/tetramer arány függése a $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$ sarokelemek sztérikus sajátosságától

Mivel az önszerveződéssel kialakuló rendszer egyensúlyi összetétele érzékenyen reagál a reakcióparaméterekre (hőmérséklet, koncentráció, az oldószer és az anion anyagi minősége, stb.), vizsgálataink során valamennyi körülményt azonosnak tartottunk, és csak a sarokelemben koordinált diamint változtattuk. A vizsgálatokat vízben (D_2O), 25 °C-on, 13 mM tektonkoncentráció mellett végeztük. Az eredményeket a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat: A $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$ sarokelemek egyes sztérikus jellemzői, és a tektonok megoszlása a trimer és tetramer termékek között (25 °C, $[\text{tekton}] = 13 \text{ mM}$).

	tmen	teen	dmpip	dap	hpip	en
$\phi(\text{H}\cdots\text{M}\cdots\text{H})/^\circ$	159.1(2.9)	>160	133.1(2.3)	129.2(3.5)	117.1(3.5)	114.5(2.9)
G(L)/%	40.19(0.55)	45.58	36.62(0.03)	34.29(0.60)	36.72(0.22)	33.25(0.68)
$\square:\Delta$	61:39	18:82	83:17	84:16	96:4	94:6

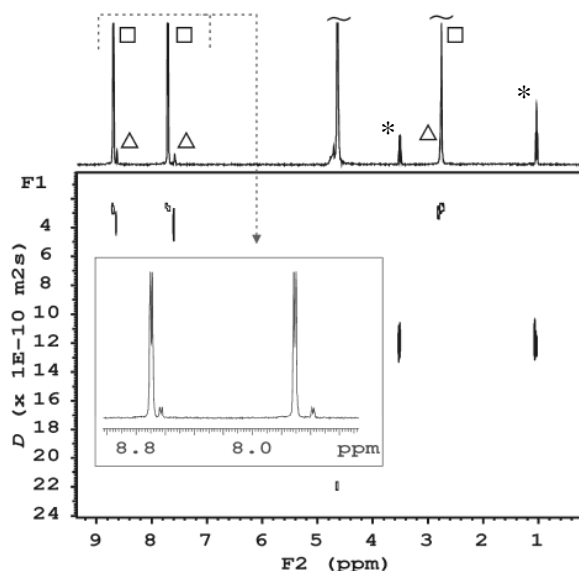
A táblázat 1. oszlopában látható, hogy a $[\text{Pd}(\text{tmen})]^{2+}$ sarokelem alkalmazásakor a tektonok 61:39 arányban vesznek részt a négyzet és a háromszög alakú termékek kialakításában. Bár a reakcióelegy fő komponense a négyzet, ez az eredmény a tetrametil-etilén-diamin által kifejtett jelentős sztérikus gátlásról tanúskodik annak tükrében, hogy irodalmi adatok alapján etilén-diaminnal kizárólag négyzet képződését figyelték meg [1a]. A tetraetil-etilén-diaminra vonatkozóan a $\phi(\text{H}\cdots\text{M}\cdots\text{H})$ szög megadása nem volt megalapozottan kivitelezhető, de a G-paraméter számottevő elmozdulása a sztérikus igény jelentős növekedését vetítette előre. Ezzel összhangban valóban azt találtuk, hogy a teen esetében a bevitt tektonok több mint 80 %-a trimerek kialakításában vesz részt. A ^1H -DOSY kísérlet kétséget kizáróan jelezte, hogy a főtermék diffúziós koefficiense a nagyobb, tehát ez a kisebb nuklearitású komponens. Ellentétes irányú változást tapasztaltunk a dimetil-piperazinnál, melynek mind a $\phi(\text{H}\cdots\text{M}\cdots\text{H})$ szöge, mind a G-paramétere közbülső helyet foglal el a kis térigényű en, valamint a terjedelmes tmen és teen között. E ligandum mérsékeltbb térigényét tükrözi az építőelemek 83:17 arányú megoszlása a tetramer és a trimer termékek között.

Amint azt korábban kiemeltük, a sztérikus sajátságok előrejelzésében az általunk alkalmazott két módszer az 1,3-diamino-propán esetében ellentétes eredményre vezetett. Míg a $\phi(\text{H}\cdots\text{M}\cdots\text{H})$ szöge alapján a dap-tól a dmpip-hez hasonló viselkedés lenne várható, addig a G-paraméter értéke inkább az etilén-diaminéhoz van közelebb. A tektonok 84:16 arányban történő megoszlása a tetramer és a trimer termékek között azt mutatja, hogy a sztérikus igény szempontjából a diamino-propán inkább a dimetil-piperazinnal mutat hasonlóságot. A dap-komplexelek szerkezetének további vizsgálata során azt találtuk, hogy az MN_2C_3 hattagú gyűrű székkonformációt vesz fel, melyben a két ekvatoriális H(N)-atom közel kerül a szomszédos helyeket elfoglaló ligandumokhoz. Úgy tűnik, hogy ez a konformáció nem a rácsban működő másodlagos kötések következménye, hanem a hattagú gyűrű energetikailag előnyös elrendeződése, és így oldatban is uralkodó marad, és ez idézi elő a ligandum viszonylag nagy térigényét.

Hasonlóan ellentmondásosnak adódott a kép a homopiperazin esetében, amelyet a $\phi(\text{H}\cdots\text{M}\cdots\text{H})$ szög igen kis térigényű ligandumnak jósol, míg a G-paraméter alapján a dmpip-hoz hasonló viselkedés lenne várható. A reakcióelegy ^1H -NMR spektruma a főtermék mellett csak

kevés (< 5%) minorkomponens jelenlétét detektálta. A DOSY kísérletek azt jelezték, hogy a főtermék diffúziója a lassabb, azaz ez a nagyobb méretű (tetramer) aggregátum, és a trimer komponens csak szerény mértékben képződik. A sztérikus igény becslésére alkalmazott két módszer előrejelzésében mutatkozó különbséget a probléma eltérő megközelítési módjának tulajdonítjuk. A $\phi(\text{H}\cdots\text{M}\cdots\text{H})$ szögek meghatározása esetén feltételezzük, hogy mely atomok közelítik meg leginkább a szomszédos ligandumokat, és melyek azok a molekularészletek, melyek a sztérikus gátlás kialakulásához csak közvetett módon járulnak hozzá. Amennyiben a feltevés megalapozott, az ily módon kapott adatok helyesen jelzik a sztérikus gátlás várható sorrendjét. Ezzel szemben a ligandum térszögének (és így minden abból származtatott adatnak) a kiszámolása során a program minden atom hozzájárulását figyelembe veszi, azokét is, melyek az adott reakcióban sztérikus szempontból elhanyagolhatók. Az adott esetben ez lehet a helyzet a homopiperazin nitrogénjeit összekötő $(\text{CH}_2)_3$ szénlánccal, melynek atomjai az etilén-diaminhoz képest jelentősen megnövelhetik a ligandum térszögét, bár a sztérikus kapcsolat kialakításában nem vesznek részt. Ezért adhat esetünkben a $\phi(\text{H}\cdots\text{M}\cdots\text{H})$ szög jobb becslést a várható térigényre, mint a számított G-paraméter.

Az a körülmény, hogy a homopiperazinnal sikerült trimer komplexet kimutatni, felvetette azt a lehetőséget, hogy ilyen komponens esetleg a hasonlóan kis térigényű etilén-diamin esetében is kimutatható. Kísérleti eredményeink azt mutatták, hogy a korábbi irodalmi adatokkal ellentétben a háromszög alakú termék képződése valóban megfigyelhető. A reakcióelegy ^1H -NMR és DOSY spektrumát a 3. ábrán mutatjuk be.



3. ábra: A $[\text{Pd}(\text{en})](\text{NO}_3)_2$ és 4,4'-bpy reakciójában képződött makrociklusok DOSY spektruma (a *-al jelölt rezonanciák etanolnyomoktól származnak)

A reakcióelegyről készített ^1H -DOSY spektrumban a főkomponens (négyzet) ismert rezonanciái mellett egy szimmetrikus minor termék jelei is megfigyelhetők mind az aromás, mind az alifás tartományban. E komponens diffúziós koefficiense nagyobb, mint a négyzeté, de értéke önszerveződéssel előálló, terjedelmes aggregátumra jellemző. Kiegészítve e megfigyelésünket azokkal a vizsgálatokkal, melyek a két komponens arányának a hőmérséklettől és a koncentrációtól való függését mutatták meg, arra a következtetésre jutottunk, hogy a 4-6%-nyi mennyiségben megjelenő termék a korábban nem jelzett $[\text{Pd}(\text{en})(4,4'\text{-bpy})]_3^{6+}(\text{NO}_3)_6$ trimer.

Összefoglalva megállapítható, hogy a $[\text{Pd}(\text{N}^\text{N})](\text{NO}_3)_2$ komplexek 4,4'-bpy-el mutatott reakciójában a sztérikus gátlás meghatározó módon képes befolyásolni az önszerveződéssel előálló termékek nuklearitását. Míg a legkisebb térigényű ligandumok esetén (en, hpip) a tektonok kb. 95:5 arányban oszlanak meg a tetramer és trimer termékek között, addig a sorozat legterjedelmesebb tagjánál, a tetraetil-etilén-diaminnál az építőelemek több mint 80 %-a a trimerben halmozódik fel. A

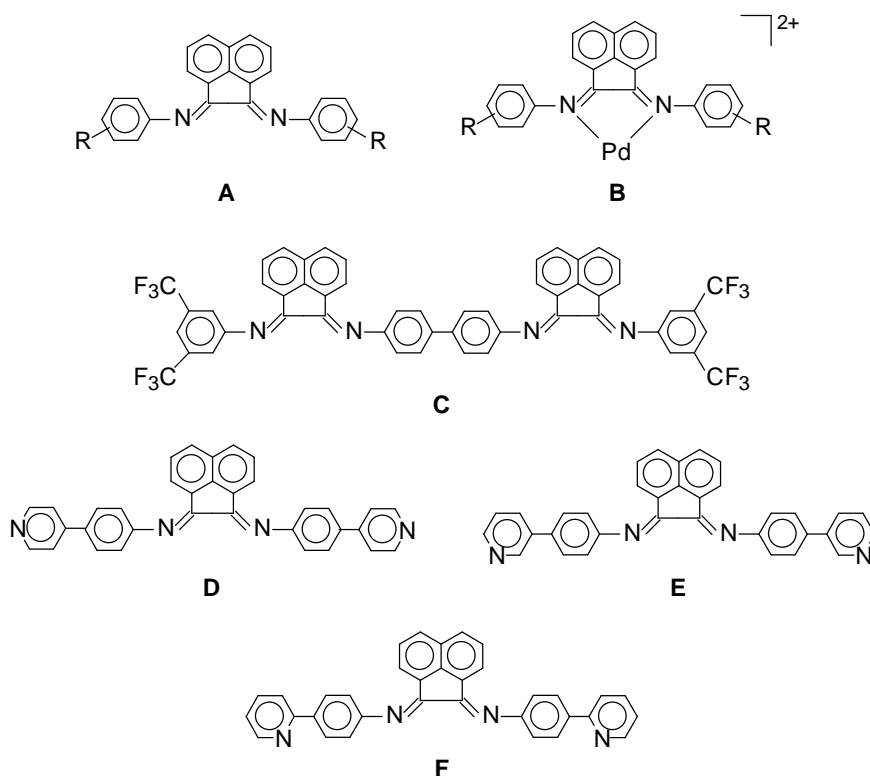
sztérikus hatás szisztematikus vizsgálatának eredményeként sikerült kimutatnunk trimer komponens képződését a korábban kvantitatívnak gondolt $[\text{Pd}(\text{en})](\text{NO}_3)_2 + 4,4'\text{-bpy}$ átalakulásban is. Végül, de nem utolsó sorban, megmutattuk, hogy oldatokon végzett röntgendiffrakciós vizsgálatok alkalmasak lehetnek metallomakrociklusok folyadékfázisban történő szerkezeti jellemzésére.

2.3. Acenafténkinon-diimin-típusú új ligandumok szintézise és koordinációs kémiai sajátosságok vizsgálata önszerveződési reakciókban

Bár az acenafténkinon-diimineket (2. séma, **A** szerkezet) mintegy 40 éve ismert vegyületek, a körükben folytatott kutatás zöme az elmúlt 15 évre tehető. A területen végzett vizsgálatok közül elsősorban C.J. Elsevier [25], F. Ragaini [26], I.L. Fedushkin [27] és munkatársaik munkáit szükséges megemlíteni, melyek az acenafténkinon-diimineket homogénkatalitikus alkalmazásában, e vegyületek újszerű előállításában és koordinációs kémiai sajátosságok felderítésében, valamint főcsoportbeli fémekkel alkotott komplexeik szintézisében és jellemzésében hoztak új és kimagasló eredményeket.

Acenafténkinon-diimineekkel végzett előkísérleteink azt mutatták, hogy e ligandum palládiumkomplexei (2. séma, **B** szerkezet) – a fémion környezetében fellépő sztérikus gátlás miatt – várhatóan nem alkalmasak az (1) egyenlet szerinti önszerveződési reakció megvalósítására. Ugyanakkor feltételeztük, hogy a szerkezet módosításával elő lehet állítani olyan új, többfunkciós ligandumokat, melyek egyes koordinációs helyei önszerveződésben, míg mások további irányított kölcsönhatások (intermolekuláris kapcsolatok, katalitikus centrumok, stb.) kialakításában vesznek részt. A tervezett új vegyületek szerkezeti képletét a 2. séma **C-F** ábrái szemléltetik.

2. séma

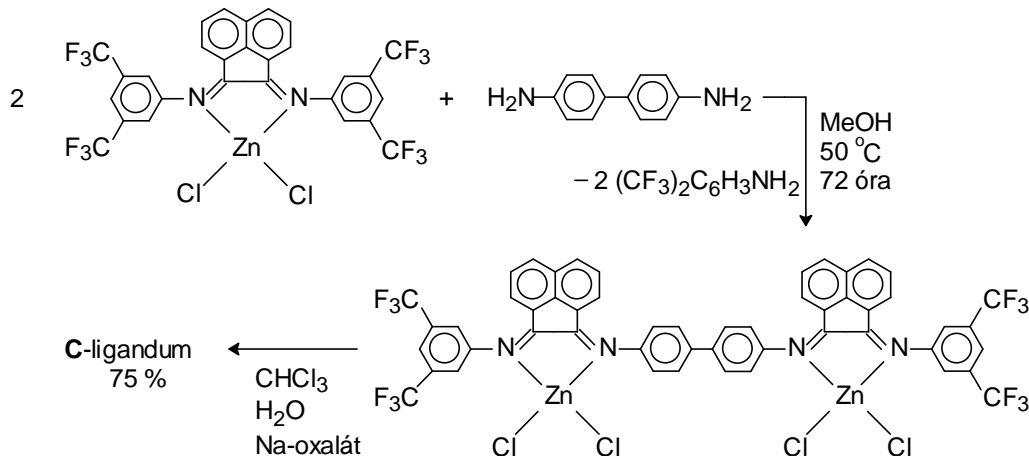


A **C-F** ligandumokat irodalmi recepteket követve, de esetenként azok jelentős módosításával készítettük. A szintézis során előforduló intermedierek spektrális adatai megegyeztek az irodalomban leírtakkal. A céltermékek szerkezetét általában ^1H -NMR-el, egyes esetekben ^{13}C - és ^{15}N -NMR-rel, valamint tömegspektrometriai és röntgendiffrakciós módszerekkel igazoltuk. Ismereteink szerint a **C-F** vegyületeket korábban nem írták le.

2.3.1. Acenafténkinon-diimin-típusú új ligandumok előállítása

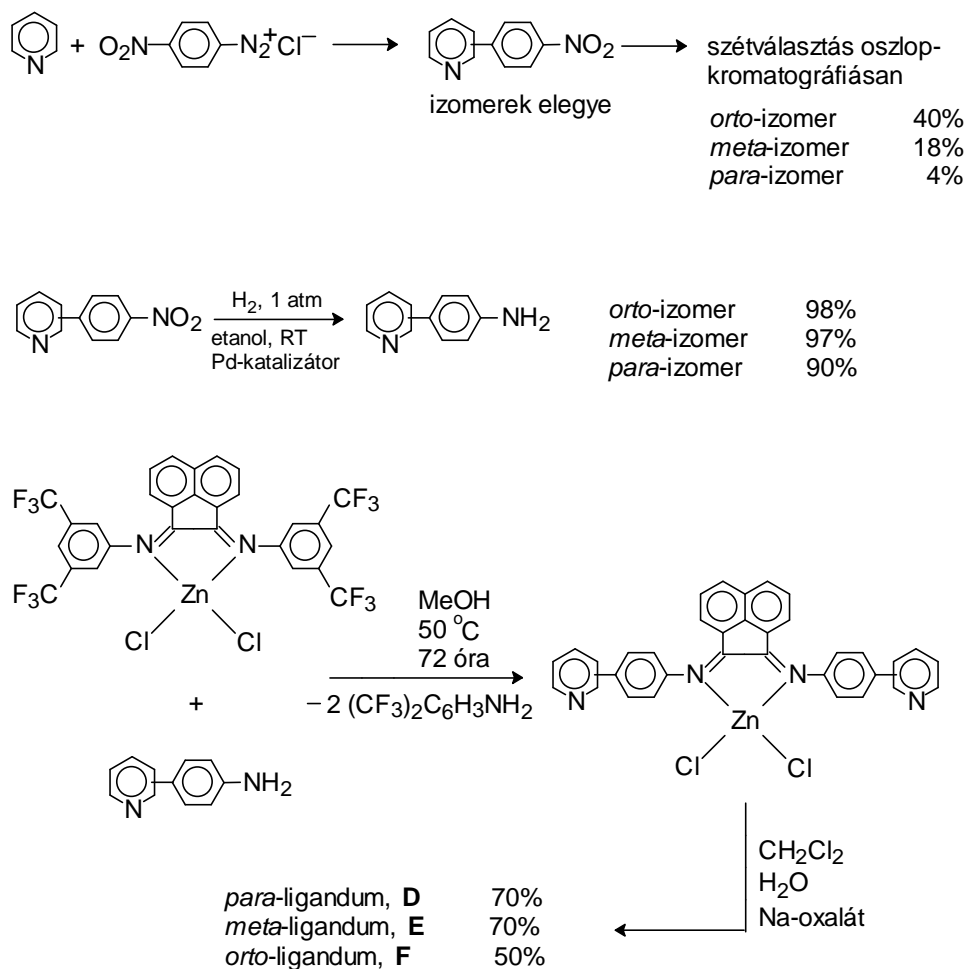
A kettős kelátképző, **C**-vegyület szintéziséhez először az acenaftén-kinont cink-klorid jelenlétében 3,5-bisz(trifluor-metil)-anilinnal kondenzáltuk [28], majd az így kapott intermedier cinkkomplexet 2:1 molarányban benzidinnel reagáltattuk. A templát cinket oxalátként eltávolítva a szabad ligandumot kaptuk (3. séma).

3. séma



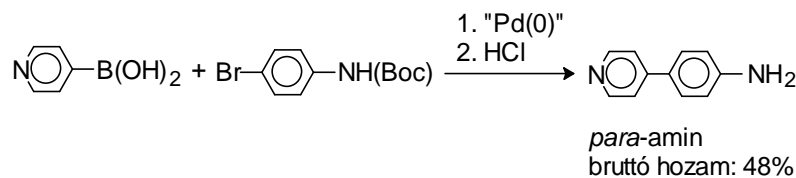
A *para*-, *meta*- és *orto*-ligandumnak nevezett **D-F** vegyületek szintézisének követett reakcióutat a 4. séma szemlélteti. 4-nitro-anilint diazotálás után piridinnel kapcsoltunk [29], és a nitro-fenil-piridinek elegyét kromatográfiásan szétválasztottuk. Az izolált egyedi vegyületek hidrogénezésével amino-fenil-piridineket kaptunk, melyeket egy könnyen cserélhető amint tartalmazó cinkkomplexszel reagáltatva, és az intermedier cinkkomplexet Na-oxaláttal megbontva jutottunk el a céltermékekhez.

4. séma



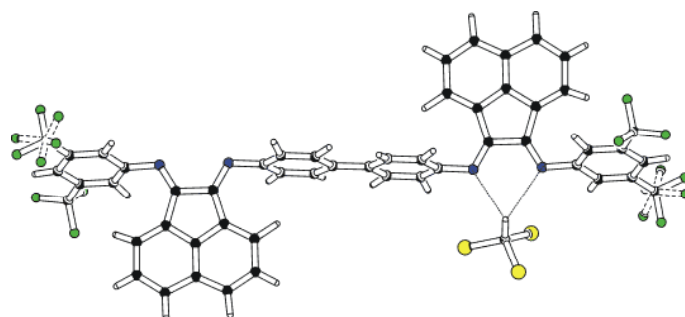
A reakcióút kielégítő eredménnyel szolgáltatta az **E-F** ligandumokat, de igen mérsékelt hozamokat adott a *para*-ligandum esetében. Ez részben a 4-(4-nitro-fenil)-piridin alacsony hozamának volt tulajdonítható, részben annak a körülménynek, hogy a diazóniumsóval végzett kapcsolás során többszörösen arilezett termékek is képződtek (ES MS), melyek elválasztása nagy anyagvesztéssel járt. Ezért a 4-(4-amino-fenil)-piridin szintézisét korszerűbb reakcióúton is megvalósítottuk (5. séma) [30].

5. séma



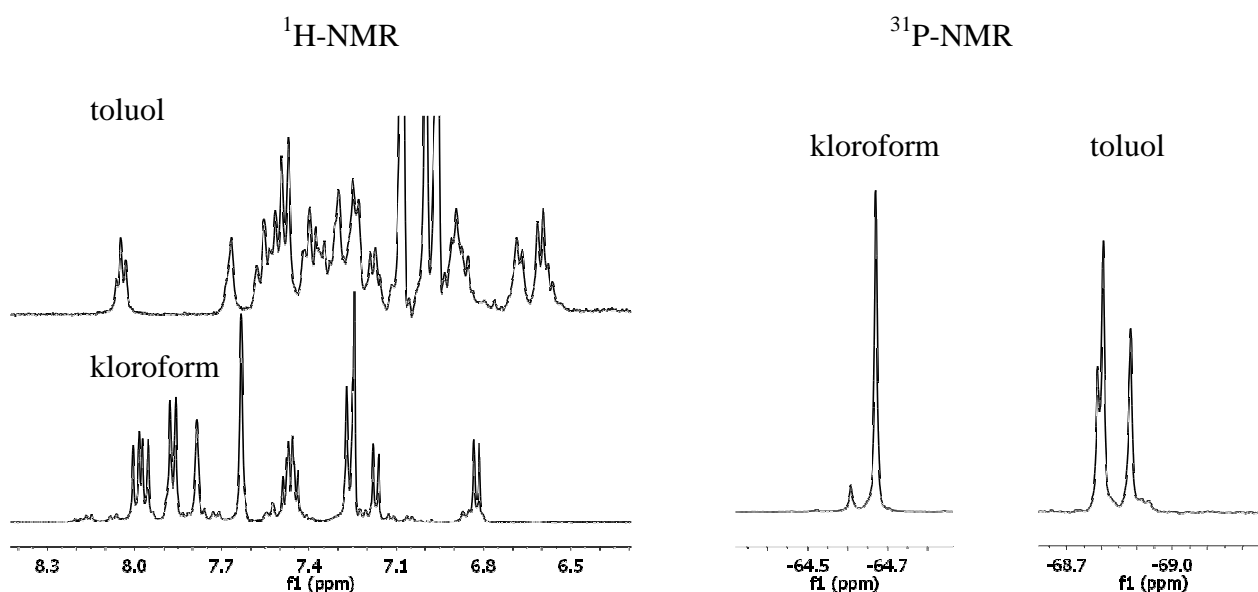
A *para*-aminnal végzett transzaminálást, és a ligandum cinkmentesítését a 4. reakciósémában vázolt módon hajtottuk végre.

2.3.2. A kettős kelátképző, **C**, ligandum szerkezeti jellemzése és adduktumképző sajátosságai



4. ábra: A kettős kelátképző, **C**, ligandum molekulaszerkezete

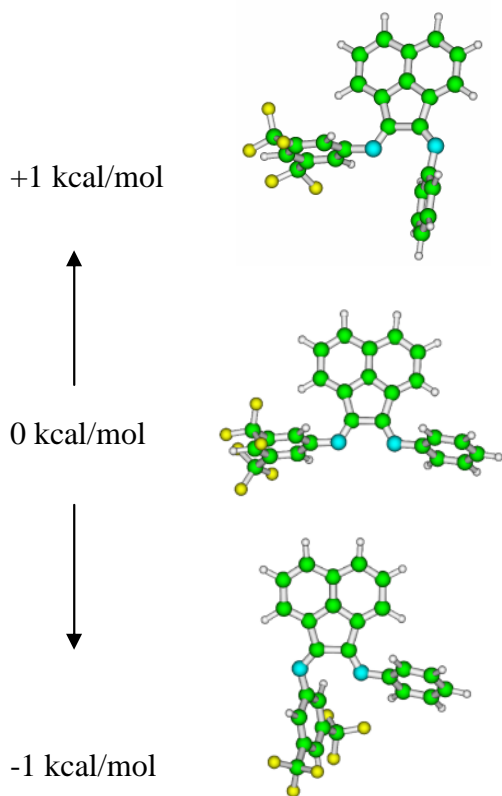
A 4. ábra a **C** ligandum molekulaszerkezetét mutatja. A biphenil molekularészlet középső C–C kötésén a molekulának szimmetriacentruma van. A fenil- és a 3,5-bisz(trifluor-metil)-fenil-csoportok síkja közel merőleges az acenaftén fragmens síkjára. A kristályrács molekulánként két-két kloroformot tartalmaz, melyek a kelátképző nitrogének környezetében helyezkednek el, és a kloroform bifurkális hidrogénatomja C–H...N hidrogénkötésekben vesz részt.



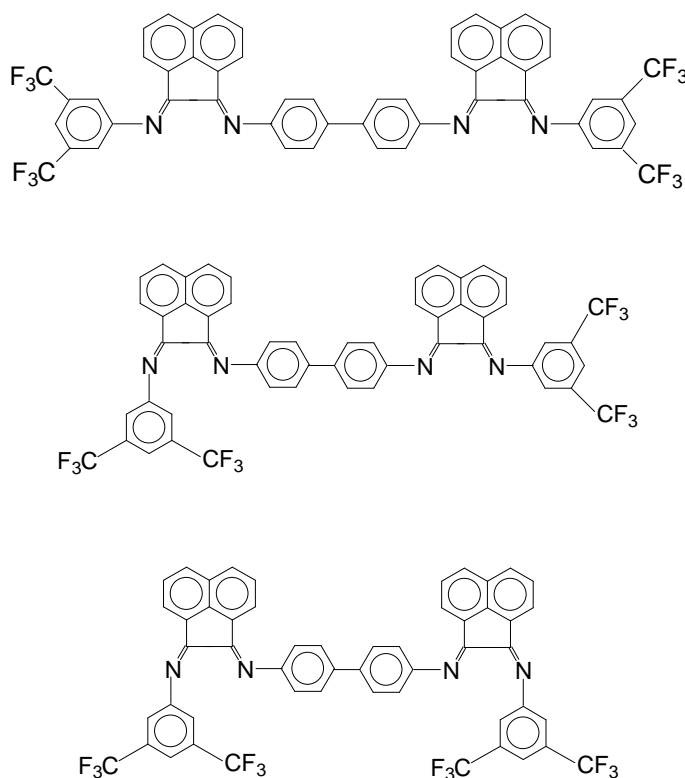
5. ábra: A kettős kelátképző ligandum, **C**, ^1H - és ^{19}F -NMR spektruma CDCl_3 -ban és toluol- d_8 -ban

Bár a röntgendiffrakciós molekulaszervezet egyértelműen mutatta a szintézis sikerességét, a mintáról készített ^1H - és ^{19}F -NMR spektrumok oldatban több komponens jelenlétére utaltak. Abból a megfigyelésből kiindulva, hogy a fő és a minor komponensek aránya különböző oldószerekben más és más volt, arra következtettünk, hogy oldatban a **C**-vegyület *E/Z* izomerizációt mutat. A kloroformban és toluolban felvett ^1H - és ^{19}F -NMR spektrumokat az 5. ábrán mutatjuk be.

Irodalmi adatok [28] és saját elméleti kémiai számításaink [31] is arra utaltak, hogy az *E/Z* izomerizáció elsősorban a trifluor-metil-fenil-csoportokat hordozó $\text{C}=\text{N}$ kötésnél következik be. Az energetikailag legkedvezőbb izomereket a 6b. ábra szemlélteti.



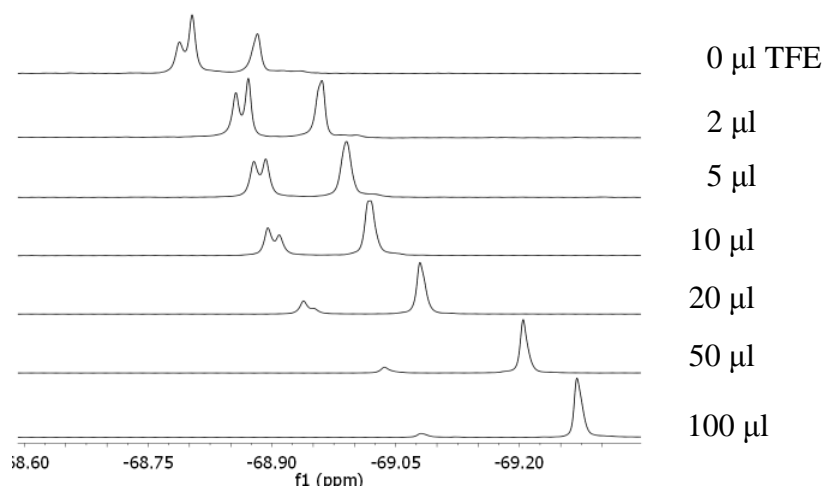
6a. ábra: A kétféle $\text{C}=\text{N}$ kötés izomerizációjának becsült energetikai viszonyai



6b. ábra: A kettős kelátképző ligandum energetikailag legelőnyösebb szerkezeti izomerjei

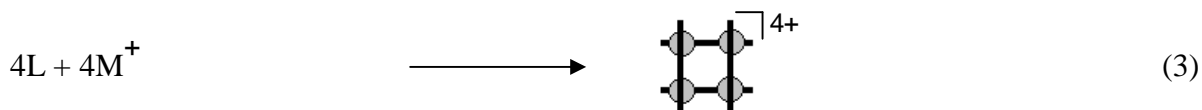
Mivel a röntgendiffrakciós úton meghatározott molekulaszervezetből láttuk, hogy a kloroformmal kialakított hidrogénkötések hatására csak a *E*-állás fordul elő, várható volt, hogy az izomerek arányát oldatban protikus oldószer adagolásával befolyásolni tudjuk. Erre a célra a trifluor-etanolt (TFE) választottuk ($\text{p}K = 12,5$). A különböző TFE-koncentrációk mellett toluol- d_8 -ban felvett ^{19}F -NMR spektrumokat a 7. ábrán mutatjuk be.

A spektrumsorozatból megállapítható, hogy toluolban a **C**-vegyület (legalább) három izomer elegyként fordul elő. TFE adagolásának hatására a $-68,9$ ppm-nél jelentkező rezonancia intenzitása monoton nő, míg a $-68,8$ ppm-nél levő két jel fokozatosan csökken. A kísérletsorozat végén a reakcióelegy csak egy fő- és egy minorkomponenst tartalmaz, melyek közül az előbbit a lineáris elrendeződésű izomernek tartjuk.



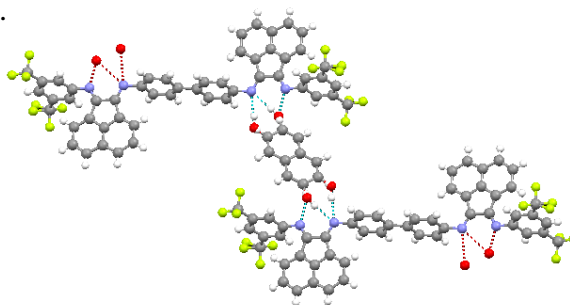
7. ábra: A kettős kelátképző ligandum, **C**, ^{19}F -NMR spektrumának változása 500 μl toluol- d_8 -ban trifluor-etanollal végzett titrálás során

A kettős kelátképző ligandum és síknégyzetes fémionok között kétmagvú komplexek képződése nem volt várható az iminonitrogéneket körülvevő nagy méretű szerves csoportok sztérikus gátlása miatt. Elképzelhető volt azonban, hogy tetraédres elrendeződést megvalósító fémionok részvételével $[2 \times 2]$ rácsot elő lehet állítani (3. egyenlet). Komplexképzésre Cu(I)- és Ag(I)-sókat alkalmaztunk.



L = **C**-ligandum; M = Cu(I), Ag(I)

Bár a reakció során megfigyelhető színváltozás arra utal, hogy a fémion beépülése valóban megtörténik, az ezüsttel előálló csapadék nem-koordinálódó oldószerekben gyakorlatilag oldhatatlannak bizonyult, DMSO- d_6 -ban viszont elbomlott. Mivel a reakció során egykristálydiffrakcióra alkalmas kristályt nem kaptunk, a kialakuló szerkezeteket jellemezni nem tudtuk. A Cu(I)komplex esetében a termék acetonban mutatott oldhatósága lehetővé tette a ^1H - és a ^{19}F -NMR spektrumok felvételét, melyek összhangban voltak a várt szerkezettel, de a komponensek térbeli elrendeződésére kétséget kizáró bizonyítékot nem szolgáltatottak. E termék oldatfázisú jellemzése még nem zárult le.



8. ábra: A kettős kelátképző ligandum és a 2,7-dihidroxi-naftalin polimer aggregátumának kristályszerkezete (az oxigénatomok rendezetlenek)

A kelátképző helyek savas jellegű hidrogénekkal szemben mutatott erős affinitása miatt feltehető volt azonban, hogy egyes szerves vegyületekkel, pl. aromás dihidroxi-származékokkal, hasonló reakciót lehet kiváltani, mint amit fémionokkal reméltünk. Ezért a kettős kelátképző ligandumot kétértékű fenolokkal és naftolokkal reagáltattuk. A **C**-vegyület és a 2,7-dihidroxi-

naftalin reakciójából egykristályt sikerült izolálnunk, melynek szerkezete útmutatást adhat e ligandumnak az ezüstkomplex szintézise során tapasztalt viselkedésével kapcsolatosan.

A kettős kelátképző ligandum és a 2,7-dihidroxinaftalin 1:1 arányú elegyének toluolos oldatából kikristályosodó önszerveződő termék kristályszerkezetét a 8. ábra mutatja be.

A szerkezetmeghatározás végtelen, egydimenziós láncokba rendeződő polimer szerkezetű terméket mutat, melyben az összekapcsolt molekulák a [201] bázisvektorral generálhatók. A kettős kelátképző ligandumnak szimmetriacentruma van, és ez a körülmény végtelen sík háló kialakulására vezet. Valószínűnek látszik, hogy a fémkomplexek esetében a **C**-ligandumnak hasonló elrendeződése valósul meg, és emiatt a viszonylag kis molekulatömegű és elfogadhatóan oldódó tetramer helyett polimer szerkezetű termék alakul ki. A kloroformmal képzett monomer, valamint a dihidroxinaftalinnal képzett polimer jellegű adduktumok röntgenszerkezete alapján az a következtetés is levonható, hogy a ligandum *E/Z* izomerizációra való hajlama nem magyarázhatja a [2×2] rács szintézisében mutatkozó nehézséget, mivel a fémionok sokkal hatékonyabban képesek eltolni az egyensúlyt a lineáris szerkezet felé, mint ahogy azt a fém-iminonitrogén kapcsolatokhoz képest gyenge N...H–C és N...H–O hidrogénkötések tehetik.

Összefoglalva megállapítható, hogy

1. előállítottunk, és szerkezetileg jellemeztünk egy acenafténdiimin-típusú, két kelátképző helyet tartalmazó új ligandumot,
2. az előállított Ag(I)-komplex igen korlátozott oldhatósága, valamint e ligandum 2,7-dihidroxinaftalinnal képzett adduktumának szerkezeti sajátosságai alapján valószínűnek tartjuk, hogy a vizsgált fémionokkal a tervezett [2×2] rácsszerű, M_4L_4 aggregátum helyett polimer jellegű termékek képződnek; a Cu(I) komplex szerkezeti jellemzése még nem zárult le.
3. a ligandum *E/Z* izomerizációjának részletes vizsgálata alapján úgy véljük, hogy a ligandumnak nem ez a sajátossága jelent akadályt a tervezett szerkezetű fémkomplexek előállításában, hanem azok a kristályban ható másodlagos kötőerők, melyek maximalizálása inkább a polimer jellegű termék, mint különálló molekulák kialakulásának kedveznek.

2.3.3. A szterikus hatás megnyilvánulása a *para*-ligandum önszerveződési reakciójában

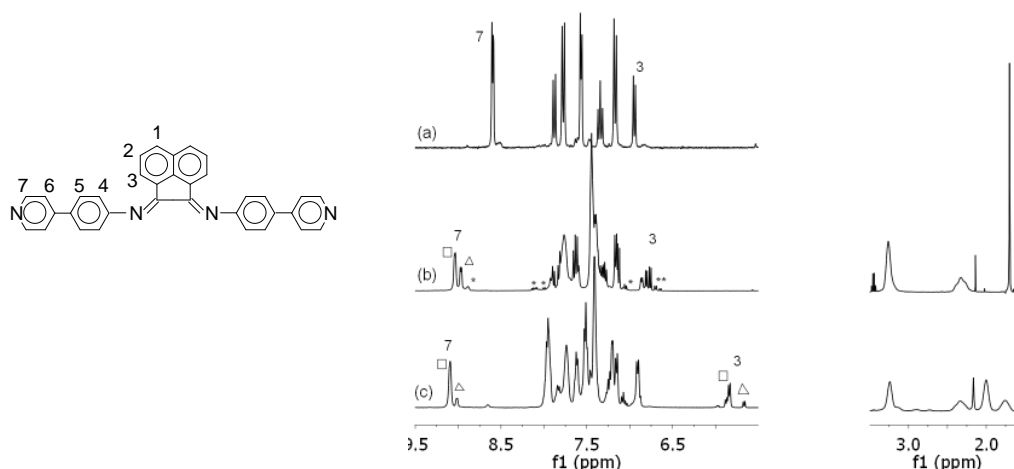
A *para*-ligandum önszerveződési reakcióját a $[Pd(dppp)]^{2+}$, $[Pd(dppf)]^{2+}$ és $[Pd(dppe)]^{2+}$, sarokelemekkel tanulmányoztuk, melyek szabad *cis* koordinációs helyeket tartalmaznak (dppp = 1,3-bisz(difenilfoszfino)-propán, dppf = 1,1'-bisz(difenilfoszfino)-ferrocén és dppe = 1,2-bisz(difenilfoszfino)-etán). A komplex kationok ellenionjaként triflát anion szolgált. A difoszfín ligandumok harapási szöge rendre 91, 96 és 85° [19c]. A reakciókat általában NMR-csőben, deuterált oldószerekben (CD_2Cl_2 vagy $CDCl_3$) valósítottuk meg, de egyes esetekben preparatív léptékben is dolgoztunk.

A *para*-ligandum önszerveződési reakciójában két ellentétes hatás megjelenése volt várható. A donoratombok kelátszerű elhelyezkedése fokozza a komplex stabilitását, de a molekulának ebben a környezetében erős szterikus gátlás várható, amint azt az előkísérleteink mutatták. Ugyanakkor a véghelyzetű piridilcsoportok esetében a kelátképzés nem merülhet fel stabilizáló tényezőként, viszont kölcsönhatásuk a vizsgált fémcentrumokkal szterikusan nem gátolt. A ligandumnak ez a sajátossága magában hordozza azt a lehetőséget, hogy a két koordinációs hely komplexképzésében szterikus hatások által indukált szelektivitás jelenjen meg. A reakciók termékének jellemzésekor az alábbi kérdésekre kerestünk választ:

- a) a koordináció helye
- b) az önszerveződési reakcióban előálló komponensek száma
- c) a termékek nuklearitása

2.3.1.1. Kísérletek $[Pd(dppp)](OTf)_2$ tektonnal

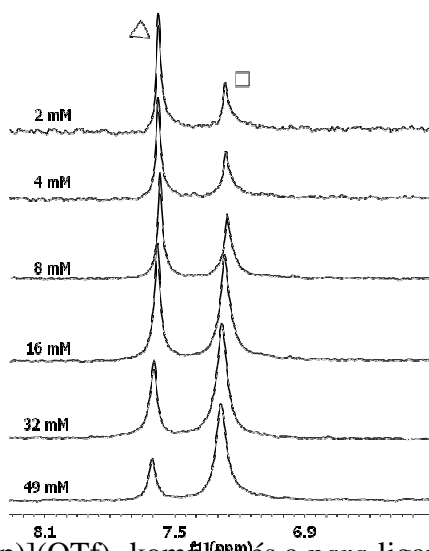
A *para*-ligandum, valamint a $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ komplex és a *para*-ligandum 1:1 és 2:1 arányú elegyének ^1H -NMR spektrumát a 8. ábra mutatja. A komplexképzés nyomon követésére leginkább alkalmas rezonanciák azonosításához a hídhelyzetű ligandum ábráját szintén feltüntettük.



8. ábra: A *para*-ligandum, (a), valamint a $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ komplex és a *para*-ligandum 1:1 (b) és 2:1 (c) arányú elegyének ^1H -NMR spektruma CD_2Cl_2 -ban (a hozzárendelést segítő ábrával)

Az (a) és a (b) spektrumok egybevetéséből megállapítható, hogy a palládiumkomplex jelenlétében a *para*-ligandum 3 és 7 számú hidrogénjei jellegzetes eltolódást mutatnak, ami a ligandum koordinációjára utal. Ezek közül különösen informatív a 9 ppm körül megjelenő multipllett, mely azt jelzi, hogy a piridin nitrogénatomja vesz részt a koordinációban. Ezt támasztották alá a szabad ligandumról, valamint az 1:1 arányú reakciólegyről készített ^{15}N -NMR felvételek is. Amint a 4. táblázatban látható, a szabad *para*-ligandum iminonitrogénjei 304, 9 ppm-nél, piridinnitrogénjei 301,7 ppm-nél jelentkeznek. Koordináció hatására az előbbiek kémiai eltolódása szinte nem változik (304,7 ppm), míg az utóbbi jelentősen módosul (295,2 ppm), jelezve, hogy a koordináció a piridinnitrogéneken keresztül történik.

A komponensek számára és nuklearitására vonatkozóan a különböző koncentrációk mellett felvett ^1H - és ^{31}P -NMR spektrumokból vontunk le következtetéseket. A 2–49 mM koncentráció-tartományban CDCl_3 -ban készített ^{31}P -NMR spektrumsorozatot a 9. ábrán mutatjuk be. A felvételek azt tanúsítják, hogy a vizsgált koncentráció-tartományban a reakcióelegyben két fő komponens van jelen, melyek jelét cserefolyamatok kiszélesítik. (Ugyancsak két fő termék képződésére utalnak a ^1H -NMR spektrumban a 9 ppm körüli jelek is. A (b) felvételen *-al jelölt rezonanciák értelmezésére később térünk ki).



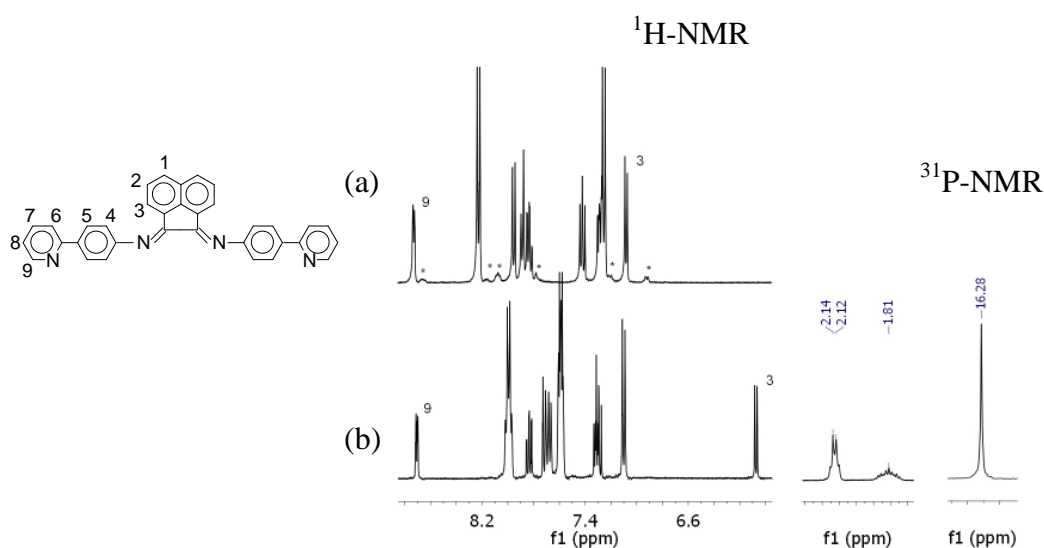
9. ábra: A $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ komplex és a *para*-ligandum 1:1 elegyének ^{31}P -NMR spektruma a 2–49 mM koncentráció-tartományban (oldószer: CDCl_3)

A főtermékekhez rendelhető csúcsok intenzitásarányának jellegzetes változása arra enged következtetni, hogy a rendszerben két eltérő nuklearitású, egymással egyensúlyban levő részecske alakul ki. Mivel rendszerünkben szabad *cis* koordinációs helyeket hordozó palládiumkomplex reagál lineáris ligandummal, a megfigyelt spektrális változásokat trimerek (háromszögek, 8,99 ppm) és tetramerek (négyzetek, 9,06 ppm) jelenlétével értelmeztük. A várt önszerveződési reakció bekövetkezésére további támpontot nyújtottak a DOSY vizsgálataink, melyek azt mutatták, hogy oldatfázisban valóban két kis diffúziós együtthatójú komponens van jelen, és az egyes komponensekben a $[Pd(dppp)]^{2+}$ és a *para*-ligandum tektonok azonos sebességgel diffundálnak.

4. táblázat: Az *orto*- és a *para*-ligandumok, valamint egyes komplexeik ^{15}N kémiai eltolódása

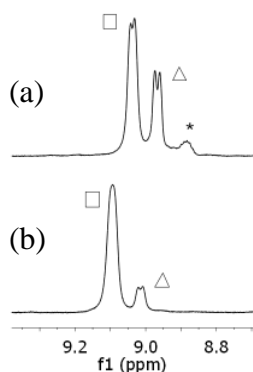
^{15}N kémiai eltolódás (ppm)			oldószer
	N(py)	N(C=N)	
<i>para</i> -ligandum, <i>p</i> -L	301,7	304,9	CDCl ₃
<i>p</i> -L + Pd(dppp)(OTf) ₂	295,2	304,7	CDCl ₃
<i>p</i> -L + 2 Pd(dppp)(OTf) ₂	312,7	314,5	CD ₂ Cl ₂
<i>orto</i> -ligandum, <i>o</i> -L	319,5	322,7	CD ₂ Cl ₂
<i>o</i> -L + Pd(dppp)(OTf) ₂	322,0	317,5	CD ₂ Cl ₂

A $[Pd(dppp)](OTf)_2$ komplex és a *para*-ligandum 2:1 arányban történő reagáltatása új rezonanciák megjelenéséhez vezet (8. ábra, (c) spektrum). Szembetűnő változást mutatnak az acenaftén *orto*-hidrogénjeinek jelei, melyek az 1:1 arányú komplexnél megfigyelt kb. 7 ppm-ről 5 és 6 ppm közé tolódnak el. E hidrogének kis frekvenciák irányába történő kémiai eltolódása már a nem koordinált ligandum, és az 1:1 arányú komplex esetében is a szomszédos fenilcsoportok anizotróp hatásának tulajdonítható, mely a fém:ligandum 2:1 mólarányú elegyeknél még erőteljesebben jelentkezik. Ez arra enged következtetni, hogy a második palládiumkomplex a kelátképző helyre épül be, és a nitrogénen levő fenilgyűrűvel való kölcsönhatása az acenafténváz *orto*-hidrogénjeinek még nagyobb árnyékolását idézi elő. A második Pd(dppp)-egység belépése az alifás tartományban is új rezonanciák megjelenéséhez vezet. A jelek asszignációját megkönnyítették az *orto*-ligandum és a $[Pd(dppp)](OTf)_2$ komplex kölcsönhatásával kapott termékről készített felvételek (10. ábra).



10. ábra: Az *orto*-ligandum (a), valamint a $[Pd(dppp)](OTf)_2$ komplex és az *orto*-ligandum 1:1 arányú elegyének (b) 1H -NMR spektruma (oldószer: CD₂Cl₂)

Az *orto*-ligandum piridinjei helyzetük folytán várhatóan nem alkalmasak koordinatív kötés kialakítására. E várakozásunkat támasztják alá a 10. ábrán bemutatott NMR-spektrumok, melyek azt mutatják, hogy az *orto*-ligandum és a $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ komplex 1:1 arányú elegyében a koordináció eredményeként nem a piridin *orto*-hidrogénjei, hanem az acenaftén váz *orto*-protonjai mutatnak jellegzetes spektrális változást. Ezzel összhangban vannak a ^{15}N -NMR adatok, melyek elsősorban az iminonitrogének kémiai eltolódásának jelentős módosulását jelezték (ld. 4. táblázat). Mivel a sarkokon és a kelátképző helyeken koordinált $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$ komplex metilénhidrogénjeinek tulajdonítható jelek pozíciói jellegzetesen különböznek {a $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ /*para*-ligandum 1:1 arányú elegynél 3,26 ppm (4H) és 2,32 ppm (2H), a $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ komplexnek az *orto*-ligandummal képzett vegyületében 2,13 ppm (4H) és 1,80 ppm (2H)}, a $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ /*para*-ligandum 2:1 arányú reakcióelegyének ^1H -NMR spektrumában a 2,00 ppm és 1,75 ppm-nél megjelenő 4 illetve 2 hidrogénatomot reprezentáló rezonanciákat a trimer és a tetramer aggregátumok iminonitrogénjei által koordinált $\text{Pd}(\text{dppp})$ -komplexekhez rendeltük.



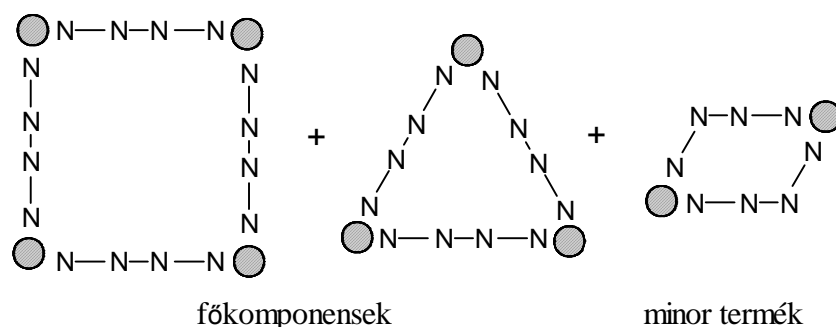
11. ábra: A $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ komplex és a *para*-ligandum 1:1 (a) és 2:1 (b) arányú elegyének ^1H -NMR spektrum-részlete CD_2Cl_2 -ban

Az 1:1 és a 2:1 fém:ligandum aránynál készített komplexek ^1H -NMR spektrumának egybevetéséből látható, hogy a második fémkomplex belépése hatással van a termékek arányára. A 8. ábra (b) és (c) spektrumának kinagyított részlete (ld. 11. ábra) azt mutatja, hogy azonos *para*-ligandum koncentráció mellett 2:1 fém:ligandum arány esetén nagyobb tetramer/trimer arány alakul ki, mint az 1:1 összetételnél. Ez annak tulajdonítható, hogy a $\text{Pd}(\text{dppp})$ -egységek elhelyezése előnyösebben valósul meg a tetramer komplexben, mint a szűkebb belső teret nyújtó trimerben. Az iminonitrogénekhez koordinálódó komplex így hasonló hatást fejt ki, mint a gazda/vendég adduktumok vendégmolekulája [24].

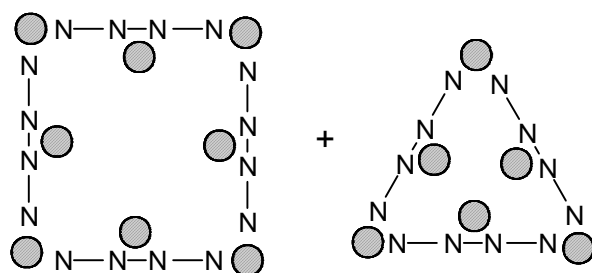
A *para*-ligandum, bár kisebb mértékben, mint a kettős kelátképző vegyület, szintén hajlamos *E/Z* izomerizációra, amit a 2.3.2. pontban leírt kísérletekhez hasonló módon igazoltunk. Az izomerizáció hatására a piridin nitrogénjei mintegy 120° -os szöget bezáró ligandumot eredményeznek, mely feltevésünk szerint dimer komplexet hozhat létre. A 8. ábra (b) spektrumában csillaggal jelölt rezonanciákat ilyen dimer melléktermék képződésének tulajdonítjuk. A trimer/tetramer arány megváltozásán túl a második $\text{Pd}(\text{dppp})$ -komplex beépülésének egy további következménye az, hogy kizárja az *E/Z* izomerizáció lehetőségét, és ennek megfelelően a 2:1 arányú elegy spektrumából eltűnnek a feltételezett dimer komplexhez rendelhető jelek. A ligandum izomerizációjának a koordináció hatására történő visszaszorulását támasztja alá az *orto*-ligandum és a $[\text{Pd}(\text{dppp})(o\text{-L})]^{2+}$ komplex ion ^1H -NMR spektrumainak egybevetése is (10. ábra). Bár ennek a ligandumnak az izomerizációs sajátosságait nem vizsgáltuk, a csillaggal jelölt minor komponens jeleinek eltűnésére az izomerizációs egyensúly eltolása a legkézenfekvőbb magyarázat.

Az elmondottak alapján a viszonylag nagy térigényű dppp ligandummal képzett $[\text{Pd}(\text{dppf})](\text{OTf})_2$ komplex és a *para*-ligandum kölcsönhatásának eredménye az alábbi módon szemléltethető:

Fém:ligandum 1:1 mólarány, \bullet $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$; N—N—N—N **C**-ligandum



Fém:ligandum 2:1 mólarány



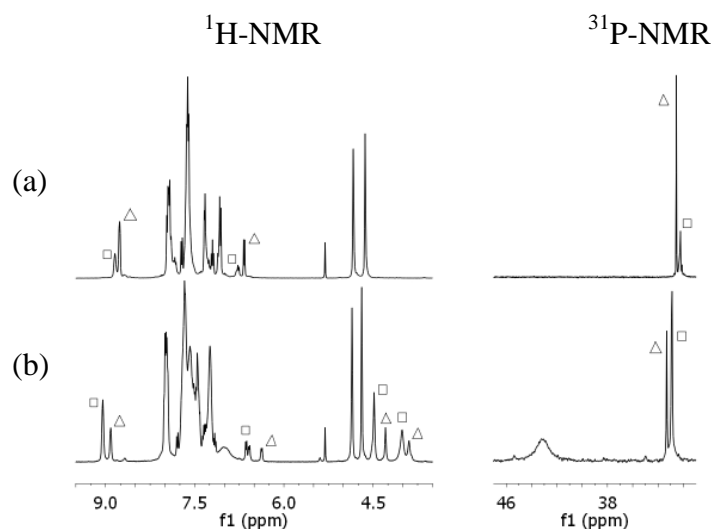
Megemlítjük, hogy a valós kép a tetramer termékek esetében az itt bemutatottnál bonyolultabb. ^1H - és ^{31}P -NMR vizsgálataink arra engednek következtetni, hogy a négyzetek esetében mind az 1:1, mind a 2:1 fém:ligandum aránynál forgási izomerek léphetnek fel, azaz pl. az iminonitrogének által megkötött palládiumkomplex irányulhat a tetramer belseje felé, vagy kifelé is. Ez a jelenség azonban nem érinti a komplexek nuklearitását, így a termékek azonosítására vonatkozó megállapításainkat sem.

2.3.1.2. Kísérletek $[\text{Pd}(\text{dppf})](\text{OTf})_2$ és $[\text{Pd}(\text{dppe})](\text{OTf})_2$ tektonokkal

Azonos megfigyelésekre vezettek a még fokozottabb térigényű dppf-ligandumot tartalmazó palládiumkomplexszel végzett vizsgálataink, ezért e kísérleti eredményeket részletesen nem ismertetjük, csak az 1:1 és 2:1 fém:ligandum mólarányánál kapott ^1H - és ^{31}P -NMR spektrumokat mutatjuk be ($[\text{ligandum}] = 30 \text{ mM}$) (12. ábra).

Az 1:1 fém:ligandum mólarányú elegyről készített ^1H -NMR spektrum 9 ppm körüli részlete azt jelzi, hogy az oldatban két fő komponens van jelen. Különböző koncentrációk mellett felvett spektrumok, valamint ^1H és ^{31}P DOSY mérések alapján a nagyobb intenzitású jelet a trimer komponenshez rendeltük. A tetramerben és a trimerben levő ciklopentadienil-csoportok rezonanciái (4,63 és 4,83 ppm) nem válnak el, feltehetően a kémiai környezetben mutatkozó elhanyagolható kis különbség miatt.

A 2:1 fém:ligandum aránynál az iminonitrogének is koordinálnak palládiumkomplexet, és ez szembetűnően megváltoztatja a négyzet/háromszög arányt. A trimer és tetramer komplexekben sarokelemként koordinált $\text{Pd}(\text{dppf})$ -tektonok ciklopentadienil protonjai ezúttal sem válnak szét, külön jelentkeznek azonban a trimer és a tetramer komplexekben az iminonitrogének által megkötött $\text{Pd}(\text{dppf})$ egységek Cp-csoportjaihoz rendelhető rezonanciák. A spektrum különböző részleteinek integrálása azt mutatta, hogy a 9 ppm körüli jelekből számítható trimer/tetramer arány jól egyezik a 4-4,5 ppm közötti jelekből számítható összetétellel, ami megerősíti az asszignációk helyességét.

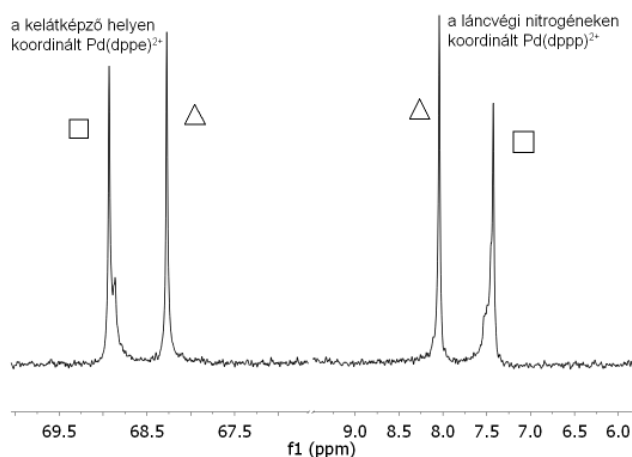


12. ábra: A $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ komplex és a *para*-ligandum 1:1 (a) és 2:1 (b) arányú elegyének ^1H - és ^{31}P -NMR spektruma CD_2Cl_2 -ban

A ^{31}P -NMR spektrumokban a sarkokon elhelyezkedő $\text{Pd}(\text{dppf})$ tektonok foszforatomjai viszonylag éles jeleket adnak. Az iminonitrogénekhez kötött komplexek P-rezonanciái azonban széles jelként mutatkoznak, ami minden bizonnyal a jelentős sztérikus gátlás miatt fellépő cserefolyamatnak tulajdonítható.

A mérsékelttébb térigényű $[\text{Pd}(\text{dppe})](\text{OTf})_2$ komplexszel végzett kísérleteink azt mutatták, hogy 1:1 fém:ligandum aránynál a palládiumkomplex nemcsak a terminális piridinekhez, hanem a kelátképző helyre is koordinálódik, azaz a kisebb harapási szögű dppe-ligandum esetén a szelektivitás kisebb. Egy második ekvivalensnyi komplex beadása után azonban ebben az esetben is a koordinációs helyek teljes feltöltését tapasztaltuk.

Végül, a méret szerinti szelektív koordinációra utaltak azok a kísérleteink, melyekben a fém:ligandum 2:1 arányt két különböző térigényű sarokelemmel állítottuk be. A $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}:[\text{Pd}(\text{dppe})]^{2+}:\text{para}$ -ligandum 1:1:1 arányú elegyében a terminális piridin-nitrogének a dppp-komplexet, míg az iminonitrogének a dppe-komplexet koordinálják közel teljes szelektivitással.



13. ábra: A $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2/[\text{Pd}(\text{dppe})](\text{OTf})_2/\text{para}$ -ligandum 1:1:1 arányú elegyének ^{31}P -NMR spektruma CD_2Cl_2 -ban

Összefoglalva az elmondottakat, a $[\text{Pd}(\text{P}^{\wedge}\text{P})](\text{OTf})_2/\text{para}$ -ligandum rendszer tanulmányozásából az alábbi fontosabb következtetések vonhatók le ($\text{P}^{\wedge}\text{P} = \text{dppp}, \text{dppf}, \text{dppe}$):

a) Multinukleáris, 2D NMR és DOSY vizsgálatok, valamint a tanulmányozott tektonok geometriai sajátosságai alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy az önszerveződési reakció eredményeként

alapvetően trimer/tetramer egyensúlyi reakcióelegy alakul ki mind az 1:1, mind a 2:1 fém:ligandum mólarányánál.

b) Megmutattuk, hogy a *para*-ligandum/[Pd(dppp)](OTf)₂ és a *para*-ligandum/[Pd(dppf)](OTf)₂ kölcsönhatásban a primer koordinációs helyek a terminális piridilcsoportok. Az iminonitrogének másodlagos koordinációját a kelátképző hely környezetében fellépő szterikus gátlásnak tulajdonítjuk. Ugyancsak a szterikus hatás fellépésével értelmezzük a [Pd(dppp)]²⁺: [Pd(dppe)]²⁺: *para*-ligandum 1:1:1 arányú elegyénél tett azon megfigyelésünket, hogy a terjedelmesebb [Pd(dppp)]²⁺ tektonok a terminális piridilcsoportokhoz, míg a kisebb térigényű [Pd(dppe)]²⁺ komplexek az iminonitrogénekhez koordinálódnak.

c) A [Pd(dppp)](OTf)₂/*para*-ligandum 1:1 arányú elegyében megfigyelhető kis intenzitású rezonanciák nagy valószínűséggel egy olyan dimer komponenshez rendelhetők, melyben az egyik N=C kötésen izomerizációt szenvedő *para*-ligandumok vesznek részt.

A [Pd(N[^]N)](NO₃)₂/4,4'-bipiridin, valamint a [Pd(P[^]P)](OTf)₂/*para*-ligandum rendszerek körében végzett vizsgálataink arra hívják fel a figyelmet, hogy a szterikus hatások a önszerveződött termékek nuklearitását, a koordináció sorrendjét, és eltérő méretű sarokelemek kompetíciója esetén a koordináció helyét is meghatározó módon befolyásolhatják.

Hivatkozások

[1] a) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645-5647; Válogatás a terület különböző aspektusai taglaló összefoglaló közleményekből: b) K. Kasai, M. Fujita, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3089-3105; c) H. B. Yang, A. M. Hawkrige, S. D. Huang, N. Das, S. D. Bunge, D. C. Muddiman, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2120-2129; d) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 369-378; e) S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972-983; f) B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022-2043; g) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3637-3643; h) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483-3537; i) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853-907.

[2] Válogatott példák négyzet alakú komplexek előállítására: a) C.M. Drain, J.M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2313-2315; b) P.J. Stang, D.H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4981-4982; c) P.J. Stang, D.H. Cao, S. Saito, A.M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273-6283; d) F. Würthner, A. Sautter, *Chem. Commun.* **2000**, 445-446; e) J.F. Bickley, R.P. Bonar-Law, C. Femoni, E.J. MacLean, A. Steiner, S.J. Teat, *Dalton Trans.* **2000**, 4025-4027; f) F.A. Cotton, L.M. Daniels, C. Lin, C.A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4538-4539.

[3] Válogatott példák háromszög alakú komplexek előállítására, valamint trimer/tetramer egyensúlyokra: a) Ref. 2f; b) F.A. Cotton, C.A. Murillo, R. Yu, *Dalton Trans.* **2006**, 3900-3905; c) Y. Kryschenko, S.R. Seidel, A.M. Arif, P.J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5193-5198; d) M. Schweiger, S.R. Seidel, A.M. Arif, P.J. Stang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3467-3469; e) S. Derossi, M. Casanova, E. Iengo, E. Zangrando, M. Stener, E. Alessio, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11243-11253; f) T. Weilandt, R.W. Troff, H. Saxell, K. Rissanen, C.A. Schalley, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7588-7598; g) M. Schmitt, K. Mahata, *Chem. Commun.* **2008**, 2550-2552; h) Y. Yamanoi, Y. Sakamoto, T. Kusakawa, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 980-981; i) M. Schweiger, S.R. Seidel, A.M. Arif, P.J. Stang, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2556-2559; j) S. Ghosh, D.R. Turner, S.R. Batten, P.S. Mukherjee, *Dalton Trans.* **2007**, 1869-1871; k) S.A. Willison, J.A. Krause, W.B. Connick, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1258-1260.

[4] Hatszögek: M. Rashidi, M.C. Jennings, R.J. Puddephatt, *CrystEngComm.* **2003**, *5*, 65-66.

- [5] Téglalapok: a) D. Kim, J.H. Paek, M.J. Jun, J.Y. Lee, S.O. Kang, J. Ko, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7886-7894; b) R.T. Liao, W.C. Yang, P. Thanasekaran, C.C. Tsai, M. Sathiyendiran, Y.H. Liu, T. Rajendran, H.M. Lin, T.W. Tseng, K.L. Lu, *Chem. Commun.* **2008**, 3175-3177.
- [6] Rácsok: a) L.N. Dawe, L.K. Thompson, *Dalton Trans.* **2008**, 3610-3618; b) U. Ziener, J.M. Lehn, A. Mourran, M. Möller, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 951-957; c) E. Breuning, G.S. Hanan, F.J. Romero-Salguero, A.M. Garcia, P.N.W. Baxter, J.M. Lehn, E. Wegelius, K. Rissanen, H. Nierengarten, A. van Dorsselaer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3458-3466; d) M. Barboiu, M. Ruben, G. Blasen, N. Kyritsakas, E. Chacko, M. Dutta, O. Radekovich, K. Lenton, D.J.R. Brook, J.M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 784-792; e) S. Toyota, C.R. Woods, M. Benaglia, R. Haldimann, K. Wärnmark, K. Hardcastle, J.S. Siegel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 751-754; f) B.R. Manzano, F.A. Jalón, I.M. Ortiz, M.L. Soriano, F.G. de la Torre, J. Elguero, M.A. Maestro, K. Mereiter, T.D.W. Claridge, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 413-428; g) A.M. Garcia, F.J. Romero-Salguero, D.M. Bassani, J.M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1803-1808.
- [7] Létrák: a) M. Fujita, O. Sasaki, K. Watanabe, K. Ogura, K. Yamaguchi, *New. J. Chem.* **1998**, 189-191; b) A.N. Sokolov, L.R. MacGillivray, *Cryst. Growth Design* **2006**, *6*, 2615-2624; c) Y.B. Dong, J.Y. Cheng, R.Q. Huang, M.D. Smith, H.C. zur Loye, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5699-5706; d) W. Huang, S.H. Gou, D.H. Hu, S. Chantapromma, H.K. Fun, Q.J. Meng, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1712-1715.
- [8] Csövek a) M. Aoyagi, S. Tashiro, M. Tominaga, K. Biradha, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2002**, 2036-2037; b) M. Tominaga, M. Kato, T. Okano, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 1012-1013; c) S. Tashiro, M. Tominaga, T. Kusukawa, M. Kawano, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3267-3270.
- [9] Láncok a) M. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 53-61; b) M. Weck, B. Mohr, J.P. Sauvage, R.H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5463-5471; c) A. Hori, K. Yamashita, T. Kusukawa, A. Akasaka, K. Biradha, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2004**, 1798-1799; d) A. Hori, A. Akasaka, K. Biradha, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3269-3272; e) C. Dietrich-Buchecker, N. Geum, A. Hori, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, J.P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2001**, 1182-1183.
- [10] Térbeli idomok: a) M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, 509-518; b) K. Umemoto, H. Tsukui, T. Kusukawa, K. Biradha, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2620-2622; c) M. Yoshizawa, M. Nagao, K. Umemoto, K. Biradha, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2003**, 1808-1809; d) M. Hong, Y. Zhao, W. Su, R. Cao, M. Fujita, Z. Zhou, A.S.C. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4819-4820; e) M. Tominaga, K. Suzuki, M. Kawano, T. Kusukawa, T. Ozeki, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5621-5625.
- [11] Gazda/vendég kölcsönhatás: a) K. Kumazawa, K. Biradha, T. Kusukawa, T. Okano, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3909-3913; b) D. Abella, V. Blanco, E. Pía, M. Chas, C. Platas-Iglesias, C. Peinador, J.M. Quintela, *Chem. Commun.* **2008**, 2879-2881; c) R. Vilar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 357-367; d) M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1649-1650.
- [12] MOFs a) I.F. Hernández-Ahuactzi, H. Höpfl, V. Barba, P. Román-Bravo, L.S. Zamudio-Rivera, H.I. Beltrán, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2746-2755; b) D.F. Sava, V.C. Kravtsov, F. Nouar, L. Wojtas, J.F. Eubank, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3768-3770; c) B. Chen, Y. Ji, M. Xue, F.R. Fronczek, E.J. Hurtado, J.U. Mondal, C. Liang, S. Dai, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5543-5545; d) H.R. Li, Y. Tao, Q. Yu, X.H. Bu, H. Sakamoto, S. Kitagawa, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2771-2776; e) W. Yang, X. Lin, J. Jia, A.J. Blake, C. Wilson, P. Hubberstey, N.R. Champness, M. Schröder, *Chem. Commun.* **2008**, 359-361; f) R.E. Morris, P.S. Wheatley, *Angew. Chem. Int. Ed.*

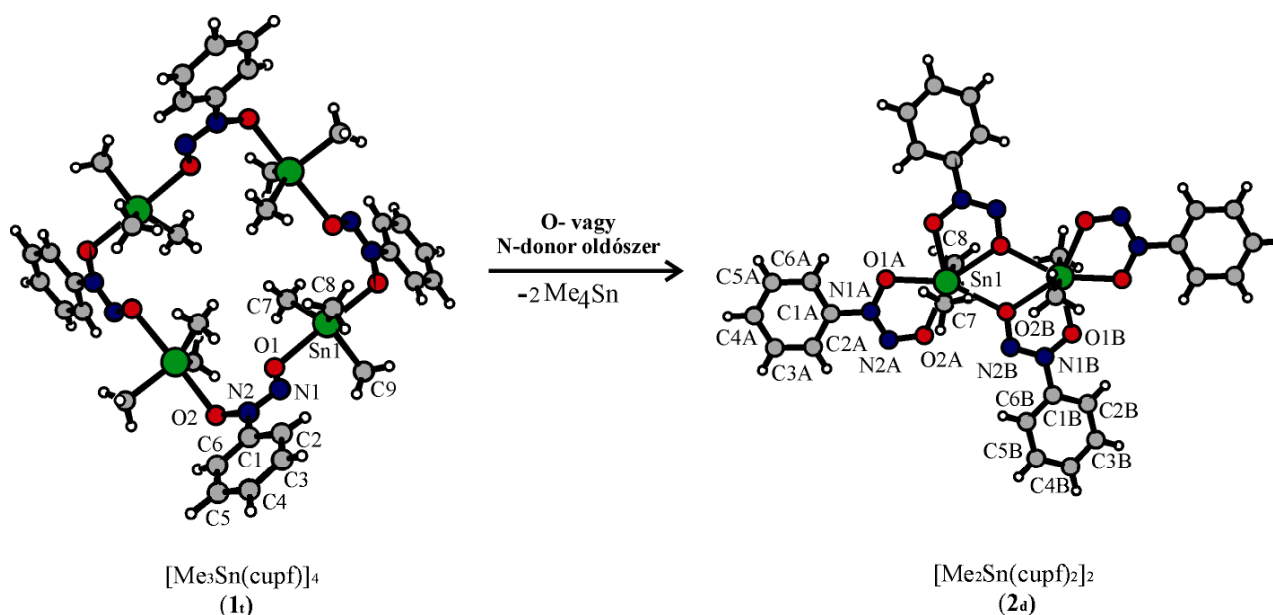
- 2008**, 47, 4966-4981, g) K.S. Walton, A.R. Millward, D. Dubbeldam, H. Frost, J.J. Low, O.M. Yaghi, R.Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 406-407.
- [13] Reakció az önszerveződött komplex belsejében: a) T. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2067-2069; b) Y. Nishioka, T. Yamaguchi, M. Kawano, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8160-8161; c) K. Tanaka, S. Oda, M. Shiro, *Chem. Commun.* **2008**, 820-822; d) M. Yoshizawa, S. Miyagi, M. Kawano, K. Ishiguro, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9172-9173; e) T. Kusakawa, T. Nakai, T. Okano, M. Fujita, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 284-285; f) M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Okano, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3243-3247, g) D. Fiedler, R.G. Bergman, K.N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6748-6751; h) Y. Nishioka, T. Yamaguchi, M. Yoshizawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7000-7001; i) M.D. Pluth, R.G. Bergman, K.N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8587-8589.
- [14] B. Therrien, G. Süss-Fink, P. Govindaswamy, A.K. Renfrew, P.J. Dyson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3773-3776.
- [15] a) E. Pardo, R. Ruiz-Garcia, J. Cano, X. Ottenwaelde, R. Lescouezec, Y. Journaux, F. Lloret, M. Julve, *Dalton. Trans.* **2008**, 2780-2805; b) J.A.A.W. Elemans, R. van Hameren, R.J.M. Nolte, A.E. Rowan, *Advanced Materials* **2006**, 18, 1251-1266; c) P.R. Andres, U.S. Schubert, *Advanced Materials* **2004**, 16, 1043-1068; d) F. Würthner, C.C. You, C.R. Saha-Moller, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 133-146.
- [16] a) X. Jiang, J.C. Bollinger, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15678-15679; b) J. Zhang, P.W. Miller, M. Nieuwenhuyzen, S. L. James, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2448-2453; c) M. Yoshizawa, M. Nagao, K. Kumazawa, M. Fujita, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5383-5388.
- [17] M. Ferrer, M. Mounir, O. Rossell, E. Ruiz, M.A. Maestro, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5890-5899.
- [18] a) J.A. Davies, F.R. Hartley, S.G. Murray, M.A. Pierce-Butler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1305-1308; b) J.P.H. Charmant, P. Espinet, K. Soulantica, *Acta Cryst.* **2001**, E57, m451-m453; c) M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chem. Commun.* **1996**, 1535-1536.
- [19] a) C.A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313-348; b) P.W.N.M. van Leeuwen, P.C.J. Kamer, J.N.H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2741-2769; c) P. Dierkes, P.W.N.M. van Leeuwen, *Dalton Trans.* **1999**, 1519-1529.
- [20] a) A.L. Seligson, W.C. Troglor, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2520-2527; b) M.G. Choi, T.L. Brown, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1548-1553.
- [21] G. Ferguson, P.J. Roberts, E.C. Alyea, M. Khan, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2965-2967 és hivatkozásai.
- [22] A kiválasztott aminkomplexek CCDB azonosító kódjai: en: CCENPT01, CCENPT02, CCENPD, FUWWID, GUVCIJ, LABDAU, LIQQUX, MAFSIW, QOJEE, UKOLUB, WELHUQ; tmen: GEHGOP, GEHGU, GEHHAC, GEHHEG, JIKGEP, QEGXAB, CEKDEC, OCUKED, XAYGIO; teen: TOZCIU; hpi: DANQAK, GOPJEA, REVQEO, WEZWIH10, XOGZOI; dap: NOVBEF, UCBAQ, UCIZUC, FUYBIK, FEYXOW; dmp: VANKUQ, CCDC 665150.
- [23] I. A. Guzei, M. Wendt, *Dalton Trans.* **2006**, 3991-3999. Köszönettel tartozunk I.A. Guzei professzornak, amiért a Solid-G programot rendelkezésünkre bocsátotta, valamint a segítőkéz konzultációért.

- [24] K. Uehara, K. Kasai, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2563-2570.
- [25] a) C.J. Elsevier, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 809-822; b) R. van Asselt, C.J. Elsevier, C. Amatore, A. Jutand, *Organometallics*, **1997**, *16*, 317-328; c) R. van Asselt, C.J. Elsevier, *Organometallics*, **1992**, *11*, 1999-2001.
- [26] a) F. Ragaini, M. Gasperini, P. Parma, E. Gallo, N. Casati, P. Macchi, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1046-1057; b) M. Gasperini, F. Ragaini, E. Gazzola, A. Caselli, P. Macchi, *Dalton Trans.* **2004**, 3376-3382.
- [27] a) I.L. Fedushkin, A.G. Morozov, M. Hummert, H. Schumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1584-1588; b) I.L. Fedushkin, A.A. Skatova, V.A. Chudakova, N.M. Khvoinova, A.Y. Baurin, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann, *Organometallics*, **2004**, *23*, 3714-3718.
- [28] M. Gasperini, F. Ragaini, S. Cenini, *Organometallics*, **2002**, *21*, 2950-2957.
- [29] J.W. Haworth, I.M. Heilbron, D.H. Hey, *J. Chem. Soc.* **1940**, 349-355.
- [30] M. Lamothe, P.J. Pauwels, K. Belliard, P. Schambel, S. Halazy, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 3542-3550.
- [31] Köszönetet mondunk Dr. Pápai Imrének a munkánkat segítő elméleti kémiai számítások végzéséért.

KATIONOK HATÁSA ÓNTARTALMÚ MAKROCIKLUSOK ÖNSZERVEZŐDÉSÉRE

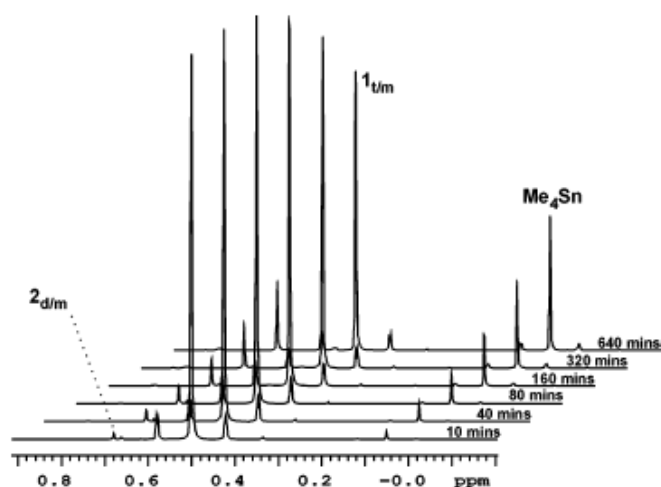
A munkaterv harmadik alprogramjában a 20-atomos $\text{Sn}_4\text{O}_8\text{N}_8$ -makrociklust tartalmazó $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{cupf})]_4$ tetramer ($\text{cupf} = \text{PhN}_2\text{O}_2^-$, *N*-nitrozo-*N*-fenilhidroxilamináto anion) önszerveződési reakcióját vizsgáltuk. A vizsgálatok kezdetekor valószínűsítettük, hogy a reakcióközegben jelenlevő anionok befolyásolhatják az építőelemek szerveződését és ezáltal a kialakuló szupramolekula milyenségét. Szakirodalomból ismeretes, hogy az anionok hatása főleg a töltéssel bíró szupramolekulák, $[\text{szupramolekula}]^+(X)^-$, termodinamikai kontroll alatt álló önszerveződési reakciója során jelentős.^{1,2} Ilyenkor az X^- anion változtatásával a szupramolekuláris szerkezet is megváltoztatható azaz a különböző oligomerek egymásba átalakíthatók [1,2].

Előző vizsgálatainkból tudtuk, hogy vízben feloldva a trimetilón(IV)-klorid reagál kupferonnal (*N*-nitrozo-*N*-fenilhidroxilamin ammónium sója) és a szupramolekuláris szerveződést mutató $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{cupf})]_4$ (**1_t**) tetramert eredményezi [3]. A templát hatás tisztázása érdekében ezt a metatézist Na^+ -kationok jelenlétében is megvalósítottuk, és a nyers terméket *n*-heptánból átkristályosítással tisztítottuk. Röntgendiffrakciós vizsgálattal bizonyítottuk, hogy a képződött komplex szintén szupramolekuláris szerveződést mutató dimetilón(IV) dimer [4], $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{cupf})_2]_2$ (**2_d**). Ennek a dimernek a képződését már a tetramer metanolos átkristályosítása során is észleltük [5] és megállapítottuk, hogy metanolból történő átkristályosítás során az **1_t** tetramer metilcsoport vándorlással végbemenő diszmutációval átalakul a **2_d** dimerré és tetrametilónná (1. ábra).



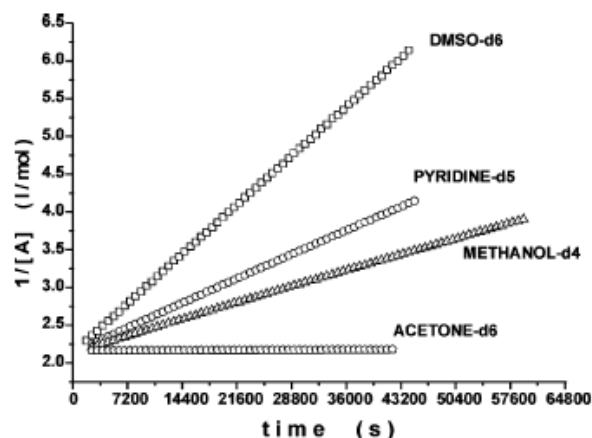
1. ábra. Az **1_t** tetramer diszmutációs bomlása **2_d** dimerré és tetrametilónná.

Kérdéses, hogy a Na^+ -kationok jelenléte vagy az alkalmazott oldószer felelős-e az **1_t** tetramer diszmutációs bomlásáért. A metanolban oldott **1_t** tetramer időfüggő ^1H -NMR spektrumsorozatának a rögzítésével (2. ábra) követhető volt a komponensek abszolút koncentrációjának alakulása a spontán végbemenő diszmutációs átalakulás (**1_t** \rightarrow **2_d** + Me_4Sn) során. Az ^1H -NMR spektrumsorozatából megállapítható, hogy a diszmutációs átalakulás $2\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$ másodrendű kinetikát követ.



2. ábra. A metanolban oldott **1_t** tetramer időfüggő ^1H -NMR spektrumsorozata.

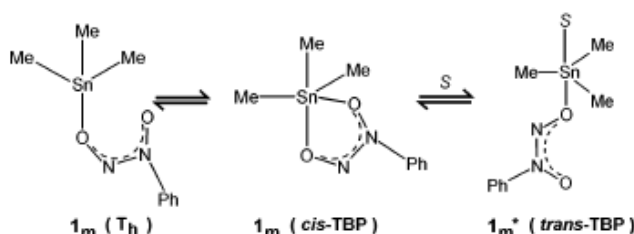
Különböző oldószerekben összehasonlítottuk a tetramer csoportvándorlási reakciójának a reakciósebességeit (3. ábra) és megállapítottuk, hogy az óncentrumhoz erősen koordinálódó oxigén-donor (dimetil-szulfoxid, metanol) és nitrogén-donor (piridin) oldószerek erősebben indukálják a diszmutációs bomlást.



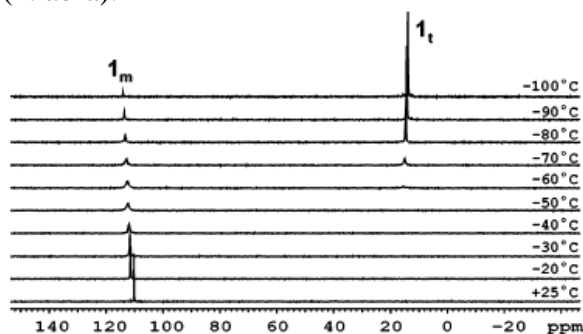
3. ábra. Az 1_t tetramer diszmutációs sebességének összehasonlítása különféle oldószerekben.

Az oldószerek hatás további értelmezéséhez ki kellett deríteni, hogy oldatban a szupramolekuláris tetramer szerkezet megmarad-e vagy szétesik az 1. sémán látható más spícieszekre (tetra- és pentakoordinált 1_m monomerek vagy monomer szolvátok 1_m^*).

1. séma



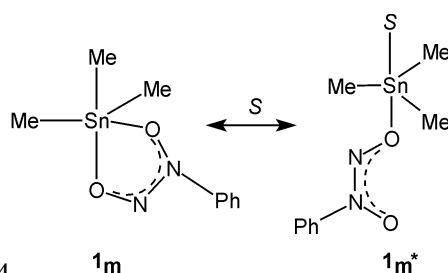
Hőmérsékletfüggő oldatmérésekkel sikerült igazolni, hogy nem koordináló oldószerekben az 1_t tetramer csak alacsony hőmérsékleten (-70°C) képződik és szobahőmérsékleten csak a monomer konformerek vannak jelen (4. ábra).



4. ábra. A hőmérsékletfüggő ^{119}Sn -NMR mérőssorozat diklórmétánban igazolja a $1_m \leftrightarrow 1_t$ monomer-tetramer egyensúlyt.

Az elvégzett kísérletek lehetővé tették az 1_t makrociklus metil-csoport vándorlással végbemenő dizmutációs átalakulásának az értelmezését. A szobahőmérsékleten jelenlevő 1_m monomerek ön centrumához az oxigén- és nitrogén-donor atomokat tartalmazó oldószerek molekulák gyengén koordinálnak és ezáltal konformációs változást idéznek elő kialakítván a 1_m^* szolvált monomert (2. séma).

2. séma.



A folyamatban kétfogú kelátról egyfogúra változik a kupferronáto anion koordinációja és ez teszi lehetővé, hogy az egyfogúan koordinált ligandum „szabad” oxigénje datív kötést alakítson ki egy másik monomerrel. Tehát, ezek között a monomerek között megy végbe a bimolekuláris másodrendű csoportvándorlási reakció, melynek során kialakul a szolvatált dimer (2_d^*) és a Me_4Sn . A szolvatált dimer oldószervesztéssel tovább alakul a szilárdfázisban is ismert sztannoxánkötésekén keresztül dimerizáló 2_d szupramolekulává.

Megállapítottuk, hogy a szilárd fázisban megfigyelt szupramolekuláris kölcsönhatások oldatfázisban egyensúlyt teremtenek a monomer és tetramer valamint monomer és szolvát formák között. Az egyensúlyi folyamatok energetikai viszonyaiból adódik, hogy a szobahőmérsékletű szerkezetek eltérnek a szilárd fázisban megfigyeltektől. Apoláris oldószerben alacsony hőmérsékleten figyelhető csak meg a trimetilón(IV) kationok és a kupferronáto anionok 1_t tetramerré történő szerveződése. Az óncentrum koordinációs szférájának telítetlenségéből adódik azonban, az organoón(IV)-kupferronáto komplexek az O- vagy N-donorokat tartalmazó oldószer molekulákkal datív kötések (Sn–O illetve Sn–N) alakítanak ki és intra- és intermolekuláris cserefolyamatokban vesznek részt. Ennek a következménye lesz a metil-csoport vándorlással végbemenő diszmutációs bomlás és egy új szupramolekula kialakulása.

Ismeretes, hogy a töltéssel rendelkező szupramolekulák önszerveződési reakciója során az anionhatás teszi lehetővé a ciklikus oligomerek vagy polimerek egymásba való átalakítását. Ezzel szemben, az organoón(IV) szupramolekulákra gyakorolt oldószerhatás nem egy másik szupramolekuláris izomernek, hanem egy teljesen új szupramolekulának a kialakulását eredményezte [6]. Elmondható, hogy a jelentős oldószer- és hőmérséklet-effektus mellett az anionok nem gyakorolnak számottevő hatást a organoón(IV) szupramolekulák önszerveződésére.

- [1] M. Schweiger, S. R. Seidel, A. M. Arif, P. J. Stang, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2256–2559.
- [2] M. Du, X.-H. Bu, Z. Huang, S.-T. Chen, Y.-M. Guo, C. Diaz, J. Ribas, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 552–559.
- [3] A. Deák, I. Haiduc, L. Párkányi, M. Venter, A. Kálmán, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1593–1596.
- [4] A. Deák, M. Venter, A. Kálmán, L. Párkányi, L. Radics, I. Haiduc, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 127–132.
- [5] A. Deák, L. Radics, A. Kálmán, L. Párkányi, I. Haiduc, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2849–2856.
- [6] G. Tárkányi, A. Deák, *Organometallics* **2005**, 24, 3784 –3791.